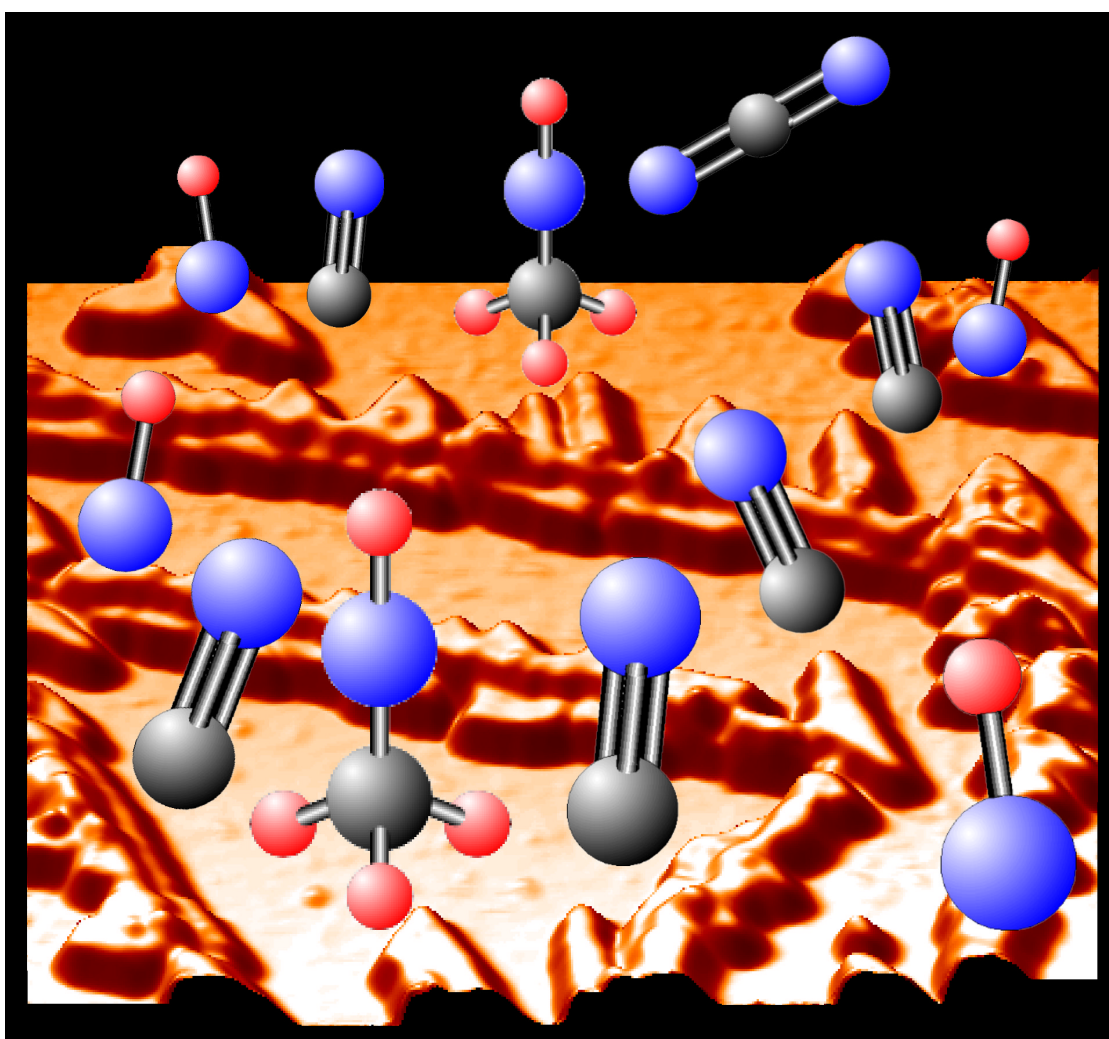


# Platin-Ruthenium-Elektroden für Methanol-Brennstoffzellen –

## Mikroskopische Struktur und Makroskopische Aktivität



Dissertation von  
Harry Ernst Hoster  
Neubiberg, 2000



# Platin-Ruthenium-Elektroden für Methanol-Brennstoffzellen –

## Mikroskopische Struktur und Makroskopische Aktivität

Harry Ernst Hoster

Der Fakultät für Elektrotechnik  
der Universität der Bundeswehr München  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

vorgelegte Dissertation





# Inhaltsverzeichnis:

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1</b>	<b>Brennstoffzellen.....</b>	<b>4</b>
1.1.1	Einführung .....	4
1.1.2	PEM-Zelle .....	5
1.1.3	Wasserstoff als Brennstoff .....	6
1.1.4	Methanol als Brennstoff.....	6
<b>1.2</b>	<b>Was ist Elektrokatalyse? .....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....</b>	<b>10</b>
<b>2.1</b>	<b>Elektrochemische Methanoloxidation .....</b>	<b>10</b>
2.1.1	Motivation .....	10
2.1.2	Methanolelektrooxidation an Platinelektroden .....	10
2.1.3	Methanolelektrooxidation an Platin-Ruthenium-Elektroden.....	13
2.1.4	Eigenschaften von Pt-Sn-Elektroden .....	16
<b>2.2</b>	<b>Bedeutung von Morphologie und elektronischer Struktur für die Aktivität.....</b>	<b>18</b>
2.2.1	Einfluss der elektronischen Struktur.....	18
2.2.2	Bedeutung der Struktur von Katalysatoroberflächen .....	20
2.2.3	Zusammenfassung von Kapitel 2.2 .....	23
<b>2.3</b>	<b>Morphologie und Dynamik von Festkörperoberflächen.....</b>	<b>24</b>
2.3.1	Diffusionsprozesse auf Oberflächen .....	24
2.3.2	Wachstumsprozesse .....	28
2.3.3	Zusammenfassung Kapitel 2.3 .....	30
<b>2.4</b>	<b>Gasphasenreaktionen als Modell? .....</b>	<b>30</b>
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLE METHODEN .....</b>	<b>32</b>
<b>3.1</b>	<b>Grundsätzliches .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2</b>	<b>Typen von Modelloberflächen.....</b>	<b>32</b>
3.2.1	Hochaktive Modellelektroden.....	32
3.2.2	Einkristalline Modellelektroden.....	34
3.2.3	Polykristalline Elektroden.....	35
3.2.4	Legierungen .....	35
<b>3.3</b>	<b>Elektrochemische In-Situ-Methoden .....</b>	<b>36</b>
3.3.1	Kurze Vorbemerkung .....	36
3.3.2	Potentio- und Referenzelektrode .....	37
3.3.3	Zyklische Voltametrie.....	38
3.3.4	Meniskusanordnung.....	41
3.3.5	Stromdichte-Zeit-Kurven .....	41
3.3.6	FTIR .....	42
3.3.7	Datenerfassung und Messsteuerung.....	43
3.3.8	Spezielle Befestigung der verwendeten Elektroden.....	44
<b>3.4</b>	<b>Präparationstechniken im UHV.....</b>	<b>46</b>
3.4.1	Thermische Behandlung der Proben .....	46
3.4.2	Abtragen von Oberflächenschichten durch Ionenbeschuss (Sputtern) .....	47
3.4.3	Präparation von Pt(111) im UHV .....	48
3.4.4	Aufdampfen von zusätzlichem Material .....	50
<b>3.5</b>	<b>Oberflächenanalytik im UHV .....</b>	<b>51</b>
3.5.1	Rastertunnelmikroskop (STM) .....	51
3.5.2	Augerelektronenspektroskopie (AES) .....	53
3.5.3	Beugung langsamer Elektronen (LEED).....	56

3.5.4	Kelvinsonde .....	57
<b>3.6</b>	<b>Präparationstechniken an Luft .....</b>	<b>61</b>
3.6.1	Flammentempn von Einkristallen .....	61
3.6.2	Jodbedeckung zum Schutz der Oberfläche .....	62
3.6.3	Elektrochemisches Abscheiden von Metallen .....	63
3.6.4	Spontane elektrochemische Abscheidung von Ruthenium auf Platin .....	64
<b>3.7</b>	<b>Jod auf Pt(111) als einfach zu studierendes Testsystem .....</b>	<b>65</b>
3.7.1	Ausheilen von Adatominseln .....	65
3.7.2	Oberflächenphasen von Jod auf Pt(111) .....	68
3.7.3	Zusammenfassung Abschnitt 3.7 .....	70
<b>3.8</b>	<b>Kombination von Elektrochemie und Oberflächenanalytik .....</b>	<b>71</b>
3.8.1	Einleitung .....	71
3.8.2	Transferproblematik .....	71
3.8.3	Bekannte technische Lösungen für UHV/EC-Experimente .....	73
<b>3.9</b>	<b>Aufbau einer neuen UHV/EC-Transferanlage .....</b>	<b>75</b>
3.9.1	Randbedingungen Elektrochemie .....	75
3.9.2	Anforderungen UHV-seitig .....	76
3.9.3	Gesamtkonzept der neuen Anlage .....	80
3.9.4	Pumpsystem .....	82
3.9.5	Anordnung der Instrumente im UHV .....	83
3.9.6	Modifikation des Manipulators für komplikationsfreien Ionenbeschuss .....	86
3.9.7	Aufbau des Transferweges .....	88
3.9.8	Aufbau und Ankopplung der elektrochemischen Zelle .....	91
3.9.9	Spezieller Probenhalter für UHV/EC- und In-Situ-FTIR-Experimente .....	94
3.9.10	Kombination der UHV-Präparation mit elektrochemischen In-Situ-FTIR-Experimenten .....	97
3.9.11	Zusammenfassung zur neuen UHV/EC-Anlage .....	98
<b>3.10</b>	<b>Erweiterung der STM-UHV-Apparatur .....</b>	<b>99</b>
3.10.1	Anwendung der Tunnelmikroskopie zur Analyse von Modelloberflächen .....	99
3.10.2	Kurze Beschreibung des vorhandenen UHV-Systems .....	99
3.10.3	Probenhalter .....	100
3.10.4	Technische Randbedingungen zur Ankoppelung einer elektrochemischen Zelle .....	101
3.10.5	Aufbau der Miniaturzelle .....	102
3.10.6	Modifikation der Potentiostatbeschaltung – optische Kopplung zur galvanischen Trennung .....	106
3.10.7	Veränderungen am Pumpstand zum sauberen Einschleusen .....	106
3.10.8	Einsatz der Miniaturzelle in elektrochemischen Messungen .....	107
3.10.9	Test der Zelle an Pt(111) .....	109
3.10.10	Andere Einsatzmöglichkeiten der Miniaturzelle .....	109
3.10.11	Rücktransfer ins UHV .....	110
3.10.12	Ruthenium-Verdampfer .....	110
3.10.13	Modifikation des Manipulators .....	113
3.10.14	Zusammenfassung zur Erweiterung der STM-UHV-Apparatur .....	113

## **4 ELEKTROKATALYTISCHE EIGENSCHAFTEN VON PLATIN-RUTHENIUM-LEGIERUNGEN ..... 114**

<b>4.1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>114</b>
4.1.1	Bekannte Eigenschaften und Handhabung des Oberflächentyps .....	114
4.1.2	Fragestellungen .....	116
4.1.3	Ziel der Messreihe und Vorgehensweise .....	116
4.1.4	Experimentelle Voraussetzungen .....	117
<b>4.2</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>118</b>
4.2.1	Zyklische Voltametrie .....	118
4.2.2	Stromdichte-Zeit-Kurven zur Bestimmung der Aktivität .....	119
<b>4.3</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>124</b>
4.3.1	Verlauf des zeitlichen Stromabfalls .....	124
4.3.2	Mögliche Ursachen für den reversiblen Stromabfall .....	130

4.3.3	Mögliche Ursachen für den irreversiblen Aktivitätsverlust .....	131
4.4	<b>Zusammenfassung Kapitel 4.....</b>	<b>135</b>
<b>5</b>	<b>RU AUF PT(111) ALS MODELLKATALYSATOR .....</b>	<b>136</b>
5.1	<b>Einleitung .....</b>	<b>136</b>
5.1.1	Vorteile einkristalliner Modellelektroden .....	136
5.1.2	Bekannte Eigenschaften einkristalliner Elektroden .....	137
5.1.3	Neue Fragestellungen .....	139
5.2	<b>Elektrochemisch auf Pt(111) abgeschiedenes Ruthenium.....</b>	<b>140</b>
5.2.1	Vorbemerkung .....	140
5.2.2	Kristallpräparation .....	140
5.2.3	Stromlose elektrochemische Rutheniumabscheidung in der Schleusenkammer .....	141
5.2.4	Analyse von spontan abgeschiedenem Ru auf Pt(111) mit AES und STM.....	141
5.2.5	Elektrochemische Charakterisierung der Pt(111)-Ru-Fläche.....	143
5.2.6	Belegungsabhängige Aktivität von Pt(111) Flächen mit spontan abgeschiedenem Ruthenium.....	145
5.3	<b>Gezielte Strukturierung von Pt(111)-Ru-Oberflächen im UHV .....</b>	<b>146</b>
5.3.1	Wachstumsverhalten von Ruthenium auf Pt(111).....	149
5.3.2	Wachstumsverhalten bei 400 K .....	150
5.3.3	Diskussion der doppelagigen Rutheniuminseln .....	152
5.3.4	Pt(111)-Ru-Oberflächen mit vergrößerter Zahl reaktiver Zentren.....	156
5.3.5	Erzeugung künstlicher Defekte vor dem Ru-Aufdampfen .....	156
5.3.6	Bildung einer glatten Pt(111)-Ru Oberflächenlegierung .....	159
5.3.7	Elektrokatalytische Aktivität der Pt(111)-Ru-Oberflächen.....	161
5.3.8	Strukturelle Aspekte der Pt-Ru-Modelloberflächen im Überblick.....	164
5.3.9	Normierter Vergleich der verschiedenen Oberflächentypen .....	165
5.3.10	Strukturelle Veränderungen als Ursache für den Stromabfall? .....	167
5.4	<b>Zusammenfassung Kapitel 5.....</b>	<b>171</b>
<b>6</b>	<b>IN-SITU-FTIR-ERGEBNISSE FÜR EINIGE MODELLOBERFLÄCHEN.....</b>	<b>173</b>
6.1	<b>Vorgehensweise .....</b>	<b>173</b>
6.2	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>174</b>
<b>7</b>	<b>ELEKTROCHEMISCH HERGESTELLTE PT-RU-ELEKTRODEN.....</b>	<b>176</b>
7.1	<b>Einleitung .....</b>	<b>176</b>
7.2	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>176</b>
7.3	<b>Zusammenfassung Kapitel 7.....</b>	<b>179</b>
	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>180</b>
	<b>SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK .....</b>	<b>184</b>
	<b>ANHANG .....</b>	<b>186</b>
	<b>LITERATUR .....</b>	<b>188</b>
	<b>DANKSAGUNGEN .....</b>	<b>202</b>

# 1 Einleitung

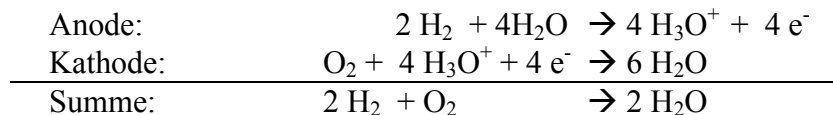
## 1.1 Brennstoffzellen

### 1.1.1 Einführung

Die Grundidee der Brennstoffzelle ist sehr einfach: Man hat eine Batterie, die nicht aufgeladen werden muss, sondern aufgetankt wird. Dies bedeutet, dass anders als bei vielen Batterietypen (z.B. Bleiakku) die Elektroden selber unverändert bleiben, und nur zur Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen dienen sowie die jeweils ablaufenden Prozesse katalytisch unterstützen.

Die einfachste Form einer Brennstoffzelle ist eine Knallgas-Elektrolysezelle „rückwärts“. Bei der Elektrolyse im sauren Elektrolyten werden auf der einen Seite durch stark negatives Potential Elektronen aus der Elektrode den  $\text{H}^+$ -Ionen in der Lösung zur Verfügung gestellt. Diese reagieren damit zu H und weiter zu  $\text{H}_2$ , welches sich dann in Form von Gasbläschen sammelt und an der Elektrode nach oben sprudelt. An der anderen Elektrode werden Wassermolekülen durch ein entsprechend positives Potential Elektronen entzogen, aus  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht dabei  $\text{H}^+$ , OH und  $\text{e}^-$ , in einem weiteren Schritt aus dem OH dann  $\text{H}^+$ , O und abermals  $\text{e}^-$ .

Die Aufspaltung von Wasser in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse ist ein Prozess, für den Energie benötigt wird. Dass die Rückreaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser in der Gasphase als Knallgasreaktion spontan abläuft, ist allgemein geläufig. Die gleiche Oxidationsreaktion kann jedoch auch auf elektrochemischem Wege erfolgen. Der Elektronenübertrag vom Wasserstoff auf den oxidierenden Sauerstoff geschieht dann nicht direkt, sondern auf dem Umweg über die beiden Elektroden und einen äußeren Stromkreis oder Verbraucher. Ein großer Teil der bei der Reaktion freiwerdenden freien Enthalpie kann auf diese Weise in elektrische Energie umgewandelt werden – das Prinzip der Brennstoffzelle. Das Reaktionsschema kann man damit so darstellen\*:



Die Anode erhält auf diese Weise von außen gesehen ein negativeres Potential und wird, aus Sicht des Verbrauchers, zum Minuspol. Entsprechend wird die Kathode zum Pluspol.

Die Differenz zwischen den jeweiligen Potentialen, die Zellspannung, nimmt mit zunehmender Strombelastung der Brennstoffzelle ab, so wie bei jeder galvanischen Zelle. Dies ist zum einen auf den Innenwiderstand des Elektrolyten zurückzuführen, der zu einem dem Laststrom proportionalen Klemmenspannungsverlust führt, und zum anderen auf kinetische Hemmschwellen bei den jeweiligen anodischen und kathodischen Teilreaktionen. <sup>[HVST98]</sup>

Brennstoffzellen, so wie die geschilderte Knallgaszelle, sind schon recht lange im praktischen Einsatz. Prominentes Beispiel ist die Weltraumfahrt. In den dort verwendeten Brennstoffzellen werden Wasserstoff und Sauerstoff zur Stromerzeugung in Wasser umgesetzt – und letzteres kann dann den Astronauten auch noch zur Deckung des Wasserbedarfs dienen, eine effektive Gewichtsersparnis also.

---

\* Dass es sich bei beiden Reaktionen eigentlich um Gleichgewichtsreaktionen handelt, die in beide Richtungen ablaufen können, sei an dieser Stelle vernachlässigt.

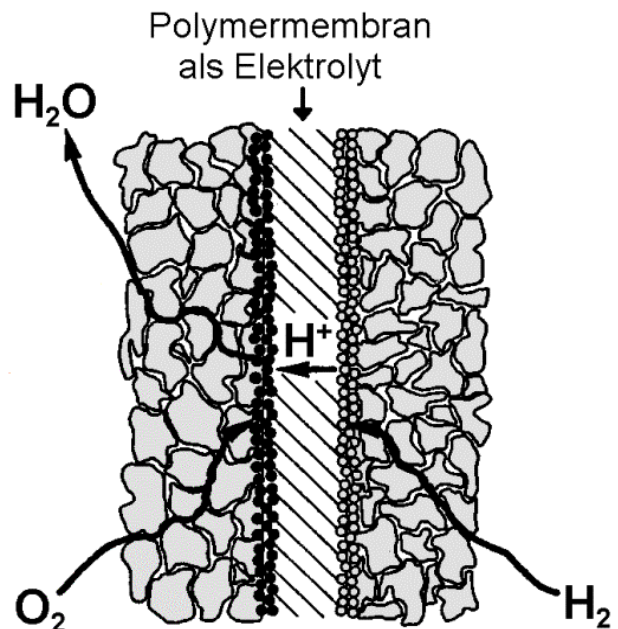
### 1.1.2 PEM-Zelle

In einer Brennstoffzelle findet kein Materialtransfer zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten statt, wie beispielsweise beim Bleiakku. Damit wird der Elektrolyt nicht Teil des Energiespeichers, und kann somit in technischen Zellen volumenmäßig auf ein Minimum reduziert werden. Seine Funktion beschränkt sich auf den Transport von Protonen. Ferner muss gewährleistet sein, dass an der Anode kein Sauerstoff und an der Kathode kein Brennstoff ankommt. Beides käme einem teilweisen Kurzschluss gleich, denn die Oxidation des Brennstoffes fände dann ohne den Umweg der Elektronen über einen externen Verbraucher statt. An den Elektroden stellen sich Mischpotentiale ein, d.h. die Anode wird positiver, und/oder die Kathode negativer.<sup>[KAU95]</sup> Die Zellspannung kann bis zum Zusammenbruch sinken.

Eine für bei niedrige Temperaturen besonders bewährte technische Lösung ist die Verwendung einer sogenannten Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) als Elektrolyt. Der hierfür am häufigsten verwendete Werkstoff ist Nafion<sup>®</sup>, dieses Material ist weitgehend undurchlässig für Gase und Elektronen, kann aber Protonen leiten. Es handelt sich bei Nafion grob um einen inerten Polymerwerkstoff, ähnlich wie Teflon<sup>®</sup>. Auf beide Seiten einer solchen Membran werden dann die Elektroden aufgedrückt, die meistens aus kleinen edelmetallbeschichteten Kohlenstoffpartikeln bestehen.

Die eigentlich pulverförmigen Elektroden werden von einem Gemisch aus Teflon und Nafion zusammengehalten, so dass der Elektrolyt möglichst viel der nutzbaren Oberfläche erreicht. Lokal entscheidend ist das Vorhandensein einer Dreiphasengrenze aus Elektrode, festem Elektrolyten und Gasphase. Über die Gasphase wird der Brennstoff (bzw. Sauerstoff) herangeführt, und muss lokal in diejenigen Bereiche diffundieren, die vom Elektrolyten benetzt sind. Dies ist wegen der an beiden Teilreaktionen beteiligten Protonen logischerweise notwendig.

Die entstehenden Reaktionsprodukte, Wasser oder auch CO<sub>2</sub> (im Falle von Methanol als Brennstoff, siehe 1.1.4), müssen durch die offenporige Struktur der Elektroden wieder abgeführt werden. In Abbildung 1-1 ist das Prinzip einer derartigen technischen Brennstoffzelle schematisch dargestellt. Diese Art der Konstruktion hat den Vorteil, dass viele Zellen übereinander gestapelt werden können.



**Abbildung 1-1: Prinzip einer PEM-Brennstoffzelle zur elektrochemischen Oxidation von Wasserstoff.**<sup>[HVST98]</sup>

Um hinreichend hohe Betriebsspannungen zu erreichen, werden diese dann in der Regel in Serie geschaltet.

Ein Grundproblem bei der Verwendung von Membranelektrolyten ist bis heute zum einen eine gewisse Durchlässigkeit für Methanol,<sup>[KAU95, KUEV98]</sup> dessen Rolle als möglicher Brennstoff Thema des übernächsten Abschnittes sein wird, sowie eine nicht sehr hohe Hitzebeständigkeit. Die Verwendung höherer Betriebstemperaturen in PEM-Zellen könnte viele Schwierigkeiten auch bei den beiden Teilreaktionen vermeiden.

Zwar werden in unserer Arbeitsgruppe auch Experimente mit Laborvarianten von PEM-Zellen durchgeführt, das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit lag aber auf einer Optimierung des Anodenmaterials zur bestmöglichen Unterstützung der elektrochemischen

Oxidationsprozesse. Für diesen Zweck sind klassische elektrochemische Zellen mit flüssigem Elektrolyten besser geeignet. Näheres hierzu aber erst weiter unten in Kapitel 3.

### **1.1.3 Wasserstoff als Brennstoff**

Eine Wasserstoff-Brennstoffzelle hat gegenüber den meisten anderen Energiequellen einen ganz entscheidenden Vorzug: Es entsteht als Abgas ausschließlich Wasser. Nicht zuletzt vor dem Hintergrund des immer noch recht halbherzig in Gang gekommenen Nachdenkens über Dinge wie Treibhauseffekt oder auch die lokal stark erhöhte Schadstoffbelastung in Ballungszentren erfreut sich die Wasserstoff-Technologie, ob für elektrochemische Energieumsetzung oder auch in klassischen Verbrennungsmotoren, eines beständig wachsenden Interesses.

Auch unter einem anderen Gesichtspunkt ist die Technologie attraktiv: Früher oder später wird es angesichts knapp werdender fossiler Rohstoffe notwendig werden, Kraftstoffe auf der Erde in großem Maßstab selbst herzustellen. Eine elegante Methode ist die Wasserelektrolyse, durch die man Wasserstoff in großen Mengen herstellen könnte. Langfristig wäre hier eine Nutzung der Photovoltaik natürlich mehr als wünschenswert, kurzfristig müsste aber vielleicht die Kernenergie noch einmal einspringen.

Ein Problem bei der praktischen Nutzung der Brennstoffzellentechnik ist die Speicherung der Energie. Bis heute ist Wasserstoff wirklich effektiv nur in flüssiger Form zu speichern – dies allerdings erfordert aufgrund der niedrigen Temperatur spezielle Behälter. Solche rentieren sich in großen Versorgungseinheiten, wie sie z.B. in Brennstoffzellenbetriebenen Unterseebooten oder eben für die Stromversorgung in der Weltraumfahrt notwendig sind. Vereinfacht gesprochen fällt die notwendige Wanddicke bei großen Behältern weniger ins Gewicht: Näherungsweise ist das Verhältnis von Wand zu Volumen proportional zum Kehrwert des Durchmessers, d.h. je größer ein Behälter, um so mehr Aufwand kann man sich für die Wand leisten.

In kleineren Versorgungseinheiten, wie z.B. bei elektrisch betriebenen Fahrzeugen, schlägt das Speicherungsproblem hingegen voll durch. Der Aufwand zur Speicherung des Kraftstoffes erscheint unverhältnismäßig hoch, abgesehen von der schwierigeren Handhabung von flüssigen tiefgeköhlten Gasen bei Betankungs- und Transportvorgängen. Auch ist Wasserstoff sehr flüchtig, so dass ein Tank nicht nur beim Fahren, sondern auch beim Stehen des Fahrzeuges langsam leer wird. Da natürlich von einem Auto erwartet wird, dass es jederzeit einsatzbereit ist, würde dieses Problem einen zweiten Energiespeicher im Auto und damit eine aufwändige Hybrid-Technik erforderlich machen. Und ob jemand Sicherheitsgarantien für eine Tiefgarage voller wasserstoffbetanker Autos übernehmen wird, ist außerdem noch fraglich. Unter freiem Himmel allerdings ist Wasserstoff wiederum als harmloser anzusehen als Benzin, weil er sich viel schneller verflüchtigt.

Die Gefährlichkeit, die dem Wasserstoff allgemein nachgesagt wird, ist wohl hauptsächlich eine Folge des Unglücks mit dem Zeppelin „Hindenburg“. Dass hier Wasserstoff und nicht, wie heute z.B. bei Flugzeugunglücken, Kerosin gebrannt hat, führte allerdings höchstens dazu, dass überhaupt jemand das Unglück überleben konnte: eine brennende Kerosin-Lache ist deutlich gefährlicher als nach oben abfackelnder Wasserstoff.

### **1.1.4 Methanol als Brennstoff**

#### **Methanol als flüssiger Wasserstoffspeicher**

Wie die Diskussionen im vorangegangenen Abschnitt gezeigt haben, sind gewisse grundsätzliche Probleme mit der Wasserstofftechnologie, vor allem für die Nutzung im Individualverkehr, nicht zu leugnen. Es wurde daher schon recht früh ein weiterer Weg beschritten: Die Verwendung möglichst wasserstoffhaltiger Verbindungen, die auch bei Raumtemperatur flüssig sind und somit eine verhältnismäßig hohe Energiedichte bei gleich-

zeitig einfacher Handhabung versprechen. Prädestiniert sind hier Alkohole, allen voran Methanol. Auch dieses könnte prinzipiell unter Ausnutzung Elektrizität produzierender Primärenergiequellen hergestellt werden, und zeigt von der praktischen Handhabung (Betankung, Speicherung) her keine großen Unterschiede zu den zur Zeit gängigen flüssigen Brennstoffen wie Benzin oder Diesel.

### **Methanolreformer zur Wasserstoffgewinnung**

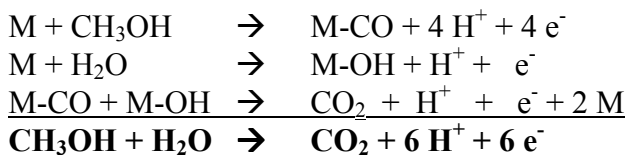
Der Einsatz von Methanol in der Brennstoffzellentechnologie kann prinzipiell auf zwei Arten erfolgen: Zum Einen kann in einem der eigentlichen Brennstoffzelle vorgelagerten Reformer der an den Methanolkolekülen befindliche Wasserstoff abgespalten, und damit prinzipiell eine normale Wasserstoffbrennstoffzelle betrieben werden. Leider aber sind in dem sogenannten Reformergas immer Reste von Kohlenmonoxid enthalten, welche die Prozesse an der Brennstoffzellenanode durch Akkumulation an deren Oberfläche erheblich stören. Geforscht wird daher für diese Technik an sogenannten CO-toleranten Elektrodenmaterialien. [BIND721, WATA751, WATA752, GAST942, GAST952, GAST97, SCHM992]

### **Direkte Umsetzung von Methanol**

Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit zielen auf einen anderen Typ von Brennstoffzelle ab: Die direkte Methanolbrennstoffzelle, meist DMFC\* abgekürzt.

Hier finden sowohl die Abspaltung der Wasserstoffatome wie auch deren Oxidation an der Anode statt. Außerdem wird das danach übrigbleibende CO zu CO<sub>2</sub> weiteroxidiert. Das zugehörige Reaktionsschema im sauren Elektrolyten ist prinzipiell einfach:

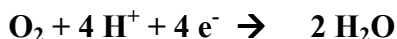
#### Anodenreaktionen:



Dies sind die Abläufe der Oxidation an der Anode, fettgedruckt ist die Gesamtreaktion. M bezeichnet das jeweilige Elektrodenmetall, welches als Adsorptionsplatz eine zentrale Rolle einnimmt. Es sei bereits an dieser Stelle erwähnt, dass es noch einen weiteren Reaktionszweig gibt, in dem Ameisensäure gebildet wird.<sup>[XIA96]</sup> Auf diesen wird in Kapitel 2.1.3 noch kurz eingegangen.

An der Kathode wird Sauerstoff reduziert und reagiert unter Konsumierung von H<sup>+</sup> und e<sup>-</sup> zu Wasser<sup>†</sup>:

#### Kathodenreaktion:



Ein Problem bei Methanol-Brennstoffzellen ist die leichte Durchlässigkeit der protonenleitenden Membran für Methanol. Dies führt zur Einstellung von Mischpotentialen an der Kathode und damit zu einer unerwünschten Verringerung der gesamten Zellspannung.

---

\* Direct Methanol Fuel Cell

† Multipliziert man die kathodische Gleichung mit drei und die anodische mit zwei, so sieht man, dass die Bilanz von Elektronen und H<sup>+</sup> natürlich ausgeglichen ist, was angesichts der etwas komplexeren anodischen Reaktion vielleicht nicht sofort zu überschauen ist.

Dies ist eins der noch nicht gelösten technischen Probleme, die zu Leistungseinbußen führen.  
[KUEV98]

### **Problematik reaktionshemmender Zwischenprodukte**

Eine nicht geringere Schwierigkeit liegt aber auch in der Oxidation des Methanols selbst:

Die Aufspaltung von Wasser in adsorbiertes OH sowie  $H^+$  und  $e^-$  erscheint intuitiv nicht als selbstverständlich. Wasser ist im Gegenteil ja eher als stabiles Endprodukt der Knallgasreaktion geläufig, warum also sollte es spontan wieder dissoziieren? In der Tat liegt hier das zentrale Problem der direkten Methanol-Brennstoffzelle. Das für die Oxidation des Zwischenproduktes CO notwendige sauerstoffhaltige Adsorbat wird an den meisten Metallen nicht bei hinreichend niedrigen Potentialen in ausreichendem Maße gebildet. An den meisten Elektrodenmaterialien wird das für die CO-Oxidation notwendige sauerstoffhaltige Adsorbat erst bei höheren Potentialen in hinreichendem Maße gebildet. Bereits bei geringen Laststromdichten verschiebt sich das Anodenpotential somit zu deutlich positiveren Werten, was eine verringerte Klemmenspannung und damit eine verschlechterte Leistung der Brennstoffzelle impliziert.

Wir sind damit bei der zentralen Zielsetzung der vorliegenden Arbeit angelangt, nämlich der Optimierung der Elektrodenmaterialien dahingehend, dass alle die Reaktion hemmenden Zwischenprodukte wie z.B. CO schon bei niedrigen Anodenpotentialen oxidiert werden.\* Die Anode ist nicht nur nötig, um die freiwerdenden Elektroden aufzunehmen, sondern sie muss als Adsorptionsfläche gleichzeitig die daran ablaufenden Reaktionen möglichst gut katalysieren.

## **1.2 Was ist Elektrokatalyse?**

### **Definition**

Die Elektrokatalyse ist sowohl ein Teilgebiet der Elektrochemie wie auch der heterogenen Katalyse.<sup>[GER97]</sup> Sie beschäftigt sich mit den Methoden, die unter Ausnutzung katalytischer Effekte zu einer Beschleunigung elektrochemischer Reaktionen an Oberflächen führen. Dies kann zum einen durch geeignete chemische Veränderungen des verwendeten Elektrolyten bestehen, zum anderen vor allem aber auch durch geschickte Wahl des Materials und der Struktur der jeweiligen Elektrode. Letzterer Weg ist Thema dieser Arbeit, und die Reaktionen, die unterstützt werden sollen, sind Redoxreaktionen wie z.B. die Oxidation von Wasserstoff oder Methanol, bei denen, wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, zwischen den Reaktanden und der Elektrode nur Elektronen, keine Ionen ausgetauscht werden. Die Elektrode selbst wird also, anders als bei der Auflösung oder Abscheidung von Metallen, nicht verändert.

Wie auch bei der allgemeinen heterogenen Katalyse an Festkörperoberflächen zeichnen sich die katalytisch unterstützten Reaktionen dadurch aus, dass die Reaktanden, z.T. in dissoziierter Form, an der Oberfläche der Elektrode, die gleichzeitig als Katalysator dient, adsorbiert werden. Bindungsverhältnisse werden auf diese Weise verändert, zum Teil Bindungen aufgebrochen, und für die adsorbierten Atome und Moleküle eröffnen sich Reaktionswege, welche in Flüssig- oder Gasphase durch kinetische Hemmschwellen stark unterdrückt wären. Hier besteht noch kein Unterschied zur heterogenen Katalyse, wie sie z.B. im Abgaskatalysator eines Autos bei der Verbrennung von CO zu CO<sub>2</sub> und Reduktion von NO<sub>x</sub> zu N<sub>2</sub> zur Anwendung kommt, oder auch im industriellen Maßstab beim Haber-Bosch Verfahren zur Synthese von Ammoniak.

---

\* Hier wird bereits die Verwandtschaft zur bereits erwähnten Problematik der CO-Toleranz von Elektroden für die Oxidation von CO-haltigem Wasserstoff aus der Methanolreformation deutlich.



## Besonderheiten der elektrochemischen Reaktionssituation

Entscheidend im Falle der Elektrokatalyse ist jetzt die Tatsache, dass die Elektronenbilanz der an einer Elektrode ablaufenden Reaktion lokal nicht mehr ausgeglichen zu sein braucht: Ladungsüberschüsse oder -defizite werden durch eine andere Reaktion an der Gegenelektrode wieder ausgeglichen. In den Elektroden und dem zugehörigen Stromkreis erfolgt der Stofftransport durch Elektronen, im Elektrolyten hingegen durch Ionen ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ).

Außerdem ist die Situation an der katalysierenden Oberfläche in einem wesentlichen Punkt anders: in der Elektrokatalyse hat man es hier stets mit einer geladenen Phasengrenze zu tun. Die dort auftretenden Felder bewirken eine Veränderung der Energien geladener Spezies. Auf diese Weise können dann beispielsweise die Energiebarrieren zur Bildung gewisser Zwischenprodukte angehoben oder abgesenkt werden, je nach Potential.<sup>[GER97]</sup> Damit ändern sich mit dem Potential die kinetischen Parameter, und Reaktionen laufen schneller oder auch langsamer ab. Ferner wirken sich die elektrischen Felder über einen Stark-Effekt auf die Energieniveaus in Atom- und Molekülorbitalen aus,<sup>[WEAV93]</sup> was wiederum zu einer Änderung der Bindungsverhältnisse und damit der Reaktivität führen kann.

Der Elektrolyt selber spielt ebenfalls eine Rolle, auch wenn dies oft in vereinfachenden und schematischen Betrachtungen der entsprechenden Zellreaktionen nicht explizit erwähnt wird. Je nach Potential sind die Elektrodenoberflächen mit jeweils spezifischen Populationen von Wasserfragmenten in Form von Wasserstoff oder Sauerstoff belegt. Auch Ionen, die eigentlich nicht an der Reaktion teilnehmen, können die Oberfläche belegen, z.B. Sulfat im Falle von schwefelsaurem Elektrolyten.

Diese Belegungen können für die Reaktion nützlich sein, wie z.B. in gewissem Maße Sauerstoff zur Entfernung von Zwischenprodukten, zu hohe Bedeckungen stehen aber immer in Konkurrenz zu den adsorbierenden Reaktanden. Sogar das potentialabhängige Verhalten des Wassers selbst scheint hier nach neueren Erkenntnissen eine Rolle zu spielen.<sup>[LIN96, IWA97]</sup>

Bei vielen Reaktionen nimmt der Elektrolyt sogar aktiv am Reaktionsgeschehen teil: So geht z.B. anodisch oxidiertes Wasserstoff im sauren Elektrolyten als  $\text{H}_3\text{O}^+$  in Lösung, während bei der Sauerstoffreduktion auf der Gegenseite der zur Wasserbildung nötige Wasserstoff wiederum dem  $\text{H}_3\text{O}^+$  entstammt (vgl. Seite 4).

Speziell im Falle der Methanoloxidation ist außerdem bekannt, dass die Adsorptionssituation und die Reihenfolge der abgespaltenen Wasserstoffe im UHV und im Elektrolyten unterschiedlich ist. Darauf wird in den nächsten Abschnitten noch näher eingegangen.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Elektrochemische Methanoloxidation

#### 2.1.1 Motivation

Das technische Interesse an der Elektrooxidation von Methanol gründet sich, wie bereits in Abschnitt 1.1 erläutert, in der möglichen Anwendung als Energielieferant in Brennstoffzellen. Methanol kann, stark vereinfacht, als leicht handzuhabender Speicher für Wasserstoff angesehen werden, da sich an jedem Molekül 4 Wasserstoffatome befinden, und Methanol außerdem bei Raumtemperatur noch flüssig ist. Die Abspaltung und Oxidation des Wasserstoffs ist der unproblematische Teil an der Gesamtreaktion, der bereits an einfachen Platinelektroden mit der nötigen Geschwindigkeit stattfindet. Betrachtet man dann aber die Formel für Methanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , so sieht man leicht, dass nach der Abspaltung der 4 darin vorkommenden Wasserstoffe CO übrigbleibt, und damit fangen dann auch die Probleme und Herausforderungen an. Denn dieses CO reagiert nur langsam weiter zu  $\text{CO}_2$  und sammelt sich an der Oberfläche rasch an.<sup>[PARS88]</sup> Weitere Adsorption von Methanol wird erschwert und die Gesamtreaktion kommt beinahe völlig zum Erliegen. Die Oxidation von CO wird damit an Platinelektroden zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, was ein Grund dafür ist, dass als entscheidende Modellreaktion für die Oxidation von Methanol oft diejenige von CO zu  $\text{CO}_2$  angesehen wird. Auch in dieser Arbeit werden mehrfach die Eigenschaften bestimmter Oberflächen im Hinblick auf diese Teilreaktion betrachtet werden, ohne dass dies in jedem Einzelfall begründet wird.

Außer CO entstehen in der Regel, je nach Oberfläche, auch noch andere Zwischenprodukte wie z.B. COH.<sup>[IWA92]</sup> Diese können u.U. in anderen Reaktionszweigen zu stärker adsorbierten Spezies (z.B. Kohlenstoff) weiterreagieren und somit eine nachhaltige (wenn auch oft langsame) Deaktivierung der Oberfläche bewirken. Dass es solche Deaktivierungsprozesse gibt, wird nicht zuletzt durch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnisse deutlich werden. Es ist daher erforderlich, auch nach solchen zunächst unbedeutend erscheinenden Reaktionszweigen zu suchen, sofern sie nicht schon bekannt sind.

Im Falle der Oxidation von Ameisensäure ist z.B. die Bildung von CO nicht der Hauptreaktionsweg, sondern ein Seitenzweig, der aber für die Vergiftung der Oberfläche durch dieses Adsorbat verantwortlich zu machen ist.<sup>[MARK95, LEIVA97]</sup>

In den folgenden zwei Abschnitten wird die Methanol-Elektrooxidation an Platin- und Platin-Ruthenium-Elektroden näher erläutert. Die in dieser Arbeit vornehmlich betrachteten Reaktionsmechanismen werden vorgestellt, ebenso wie einige fundamentale experimentelle Resultate, welche die Vorzüge von Pt-Ru-Elektroden gegenüber reinem Platin deutlich machen. Ohne dass dies explizit erwähnt wird, betrachten wir stets die Mechanismen im sauren Elektrolyten.

#### 2.1.2 Methanolelektrooxidation an Platinelektroden

##### Prinzip

Die anodische Methanoloxidation passiert im wesentlichen in drei Schritten: In einem ersten wird Methanol an der Elektrodenoberfläche adsorbiert, und nachfolgend im zweiten die vier Wasserstoffatome des Methanalmoleküls abgespalten und zu  $\text{H}^+$  oxidiert. Die vier freiwerdenden Elektronen wandern durch die Anode und den externen Stromkreis zur Kathode. Dort werden sie von der jeweiligen kathodischen Reaktion wieder konsumiert, in einer Brennstoffzelle z.B. durch die Reduktion von Sauerstoff.

Nach der Wasserstoffabspaltung bleibt CO übrig, welches unter Zugabe von Sauerstoff zu CO<sub>2</sub> weiteroxidiert wird. Dies ist der langsamere und damit geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Gesamtreaktion.

In Abbildung 2-1 (a) sind die Teilschritte in einem verkürzten Reaktionsschema dargestellt. Der erste Schritt, die Adsorption des Methanols, ist hier der Einfachheit halber nicht explizit dargestellt. In der Grafik in Abbildung 2-1 (b) ist in der Reaktionsablauf schematisch veranschaulicht, um einen Überblick über die Bindungsverhältnisse zu schaffen.

Die gesamte Reaktion verläuft damit nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [JARVI98], d.h., die Reaktanden sind adsorbierte Moleküle (oder Atome) bzw. Molekülfragmente (im Falle dissoziativer Adsorption).

Wichtig ist in diesem Zusammenhang die Adsorptionsgeometrie des Methanols (links) die sich von der im Ultrahochvakuum oder bei der Oxidation aus der Gasphase prinzipiell unterscheidet: Dort ist Methanol mit der OH-Gruppe in Richtung der Katalysatoroberfläche adsorbiert, und der Wasserstoff aus der OH-Gruppe wird auch zuerst abgespalten und oxidiert.<sup>[MAS96]</sup> In elektrochemischer Umgebung hingegen ist die OH-Gruppe stets der Elektrodenoberfläche abgewandt, und der zugehörige Wasserstoff wird später abgespalten.<sup>[JARVI98]</sup> Anschaulich erklären kann man ein solches Verhalten z.B. durch eine Tendenz zur Hydratisierung der OH-Gruppe, welche dadurch zum Elektrolyten hin „gezogen“ wird.<sup>[FRAN92]</sup>

### **CO als reaktionshemmendes Zwischenprodukt**

Da die weitere Oxidation von CO mit Sauerstoff zu CO<sub>2</sub> deutlich langsamer vonstatten geht, sammelt sich CO wie bereits erwähnt an der Oberfläche an und behindert die weitere Adsorption von Methanol. Dies ist in der Mitte von Abbildung 2-1 (b) angedeutet. Es kann stets nur so viel Methanol nachrücken, wie durch Oxidation des CO Oberflächenplätze frei werden. Erst bei höheren Potentialen, ab etwa 450 mV, findet an Platin Aufspaltung von Wasser und Belegung mit OH in hinreichendem Maße statt, so dass mehr CO umgesetzt und damit auch die Gesamtreaktion wieder beschleunigt werden kann. Hier gibt es jedoch sprichwörtlich zwei Kehrseiten: Zum einen wird durch die stärkere Wechselwirkung mit dem Wasser und die Belegung mit OH (oder bei höheren Potentialen auch Oxiden) die Adsorption des Methanols wiederum erschwert.

Zum anderen sind die Potentiale, bei denen auf diesem Wege nennenswerte Stromdichten erzielt werden, schon sehr dicht am Sauerstoffpotential und damit am Potential der Kathode einer Brennstoffzelle. Die erzielbare Zellspannung geht damit schon bei recht geringen Stromdichten gegen Null, so dass die technische Anwendung uninteressant wird.

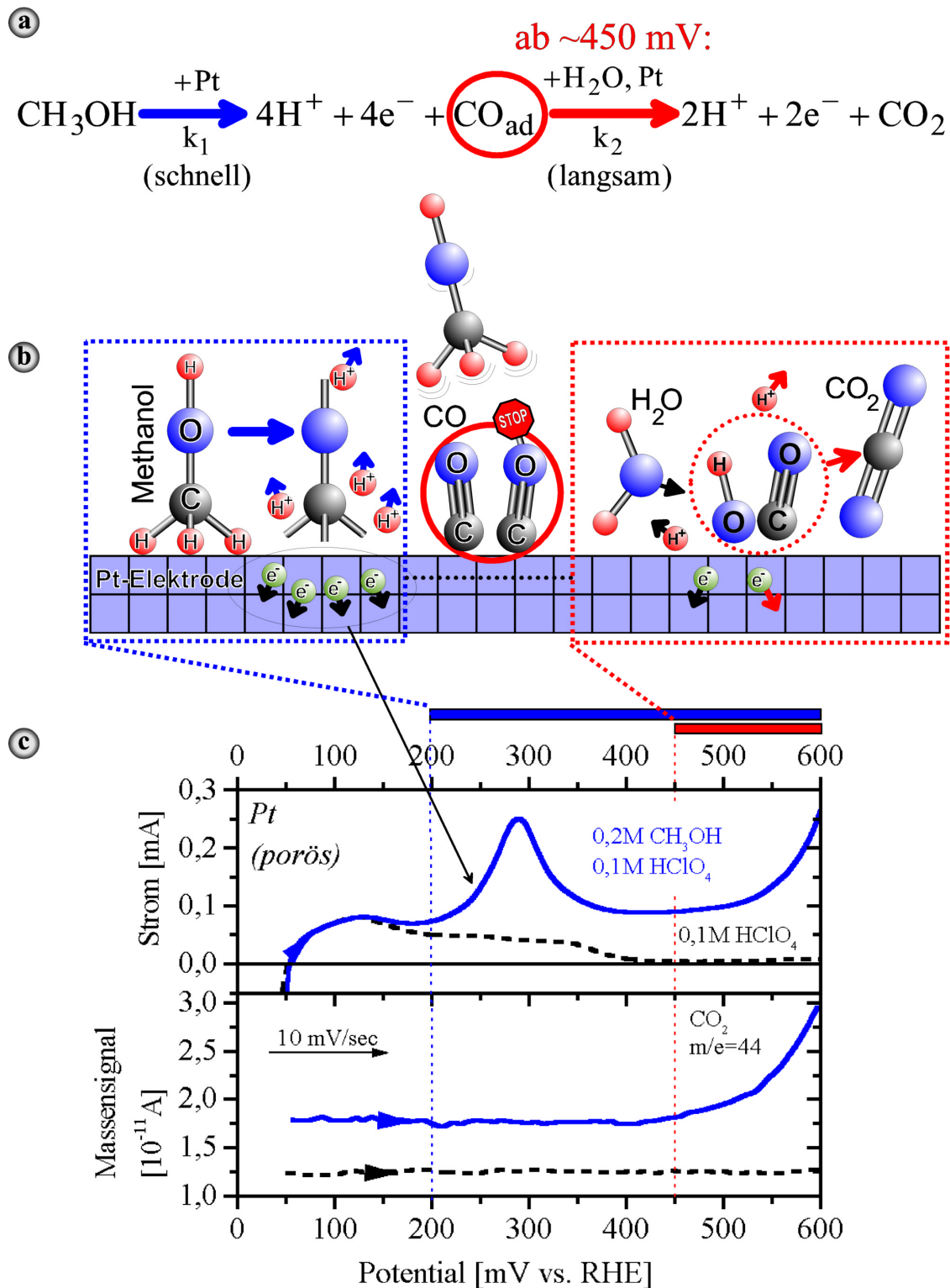
### **Beobachtung der Reaktion mit On-Line-Massenspektroskopie**

In Abbildung 2-1 (c) ist das Ergebnis eines DEMS-Experimentes zur Elektrooxidation von Methanol an reinem Platin dargestellt. DEMS ist die Abkürzung für „Differential Electrochemical Mass Spectroscopy“.<sup>[BIT91]</sup> Bei diesem experimentellen Verfahren werden flüchtige Produkte, die an der Elektrode während der Reaktion entstehen, mit einem an die elektrochemische Zelle gekoppelten Quadrupol-Massenspektrometers nachgewiesen. Die Ankopplung erfolgt über eine Membran, die zwar gasdurchlässig, für den Elektrolyten jedoch dicht ist.\*

Im vorliegenden Fall ist die Elektrode direkt als Metallfilm auf die Membran aufgebracht, so dass eine maximale Ausbeute an nachweisbaren Produkten erzielt werden kann. Als Elektrolyt wurde in diesem Fall 0,1 M HClO<sub>4</sub> + 0,5 M Methanol verwendet.

---

\* Vergleichbare Materialien kommen unter dem Markennamen Gore-Tex® in Regenschutzkleidung zur Anwendung.



**Abbildung 2-1: Elektrooxidation von Methanol an einer Platin-Elektrode.**

- (a)** Reaktionsschema für den Hauptreaktionszweig,
- (b)** Vereinfachte Darstellung der Reaktionsabläufe an der Oberfläche, die gestrichelten Linien und die Balken zeigen an, ab welchem Potential welcher Prozess (zusätzlich) einsetzt.
- (c)** Strom und  $\text{CO}_2$ -Massensignal während eines positiven Potentialdurchlaufs in einem DEMS-Experiment.<sup>[KRAU94]</sup> Die gestrichelten Kurven sind Resultat eines Blankoexperimentes ohne Methanol

Das Arbeitspotential der Elektrode wird, beginnend bei 50 mV, langsam mit 10 mV pro Sekunde in anodische Richtung gefahren. Im oberen Teil des Diagramms ist, als durchgezogene Linie, der dabei gemessene Strom aufgetragen. Dem eigentlichen Oxidationsstrom sind wie immer Deckschichtströme überlagert, die mit einer Änderung der potentialabhängigen Adsorbatbelegung der Elektrodenoberfläche einhergehen (siehe auch Abschnitt 3.3.3). Die in einem separaten Blankoexperiment ohne Methanol aufgezeichnete Kurve (gestrichelt eingezeichnet) zeigt diese Ströme in Nettoform. Man sieht, dass die Anwesenheit des Methanols im sogenannten Wasserstoffbereich noch zu keinen Änderungen geführt hat. Methanol ist hier also nicht in der Lage, Wasserstoff zu verdrängen.

Eine deutliche Abweichung des mit Methanol gemessenen Stromverlaufs ist erst ab einem Potential von etwa 200 mV zu sehen. An dem im unteren Teil des Diagramms eingezeichneten parallel aufgezeichneten Massensignal für CO<sub>2</sub> (Masse 44) erkennt man ferner, dass hier jedoch noch keine vollständige Oxidation des Methanols stattfindet, sondern entsprechend dem ersten im oberen Teil der Abbildung veranschaulichten Reaktionsschritt der Aufbau einer Oberflächenbelegung mit CO. Die dabei pro Methanolkölekül gewonnenen vier Elektronen manifestieren sich in der „Stromwelle“ zwischen 200 und 400 mV. Ein signifikantes CO<sub>2</sub>-Signal hingegen wird erst ab etwa 450 mV sichtbar, gleichzeitig steigt auch der Strom wieder an. Erst ab diesem Potential also verläuft auch der zweite Reaktionsschritt mit nennenswerter Geschwindigkeit ab und damit die Gesamtreaktion.

### 2.1.3 Methanolelektrooxidation an Platin-Ruthenium-Elektroden

#### Rolle des Rutheniums

Die für die Methanoloxidation an Pt-Ru-Elektroden entscheidenden Reaktionen unterscheiden sich prinzipiell nicht von denen an reinem Platin. Hauptmerkmal ist, dass die Adsorption und Dehydrogenisierung des Methanols auf der einen und die Wasseraufspaltung zur Sauerstoffgewinnung auf der anderen Seite an zwei verschiedenen Metallen stattfinden, nämlich an Platin im ersten und an Ruthenium im zweiten Fall.

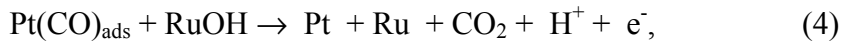
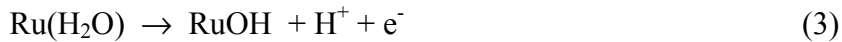
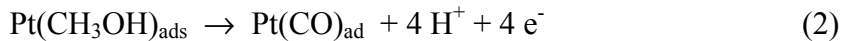
Ruthenium hat die Eigenschaft, eine sehr hohe Affinität zu Sauerstoff zu haben und eine ganze Reihe verschiedener Oxide bilden zu können.<sup>[CHAN97]</sup> In elektrochemischer Umgebung ist Ruthenium, je nach Potential, mit unterschiedlichen Populationen diverser solcher Oxide belegt. Im Deckschichtdiagramm<sup>[GAST932]</sup> sieht man bei Ruthenium, anders als bei Platin, keinen sogenannten 'Doppelschichtbereich' mit ausschließlich kapazitiven Strömen. Der Abbau der upd-Wasserstoffbelegung geht mit einem gleichzeitigen Aufbau einer sauerstoffhaltigen Bedeckung (OH und bei höheren Potentialen Oxide) einher.

Die Bildung von OH aus Wasser ist hier als erster Schritt anzusehen. Im Rahmen der Elektrokatalyse macht man sich u.a. genau diese Eigenschaft zu Nutze, die es ermöglicht, schon bei niedrigeren Potentialen als bei Platin durch die an Ruthenium vorhandenen sauerstoffhaltigen Adsorbate die reaktionshemmenden Zwischenprodukte zu CO<sub>2</sub> weiter zu oxidieren.

Diese Adsorbate führen jedoch gleichzeitig dazu, dass im Elektrolyten die Adsorption von Methanol an Ruthenium zumindest bei Raumtemperatur behindert ist,<sup>[ISH100]</sup> so dass dieses Material alleine noch nicht als Elektrokatalysator für die Methanoloxidation geeignet ist. Erst das Zusammenspiel mit Platin in gemischten Elektrodenmaterialien erlaubt eine Nutzung der katalytisch positiven Eigenschaften des Rutheniums. Man spricht in diesem Zusammenhang von einem „bifunktionalen Mechanismus“.

Darüber hinaus wurde festgestellt,<sup>[LIN99A]</sup> dass CO auch in elektrochemischer Umgebung an Ruthenium weniger fest gebunden ist als an Platin. Dies ist im Allgemeinen ebenfalls eine Erleichterung bei der Abreaktion und damit ein weiterer katalytisch nutzbarer Effekt.

Die wichtigsten Teilreaktionen an Pt-Ru-Elektroden bei der anodischen Methanol-oxidation sind im folgenden aufgelistet:



Entscheidend ist, dass in elektrochemischer Umgebung die Adsorption des Methanols einher geht mit einer Verdrängung von adsorbiertem Wasser, was in Schritt 1 deutlich wird. Die Bindungsstärke von Wasser an die Elektrode hängt stark vom Potential ab,<sup>[LIN96, IWA97]</sup> womit auch die Methanoladsorption je nach Potential mehr oder weniger gehemmt ist.

Im zweiten Schritt findet die Abspaltung und Oxidation der vier Wasserstoffe statt, wobei hier ausdrücklich darauf hingewiesen werden sollte, dass die Abspaltung des oberflächenabgewandten Wasserstoffs (in der OH-Gruppe) deutlich später passieren kann als die der drei direkt an den Kohlenstoff gebundenen.

Für die weitere Oxidation des am Platin verbleibenden CO (Reaktion 4) ist Sauerstoff notwendig, welcher in unserem Modell vom Ruthenium in Form von OH bereitgestellt wird. Letzteres entsteht am Ruthenium durch die Aufspaltung von Wasser, wie in Reaktion 3 dargelegt. Es sei betont, dass CO im Gegensatz zu Methanol auch schon bei Raumtemperatur auf Ruthenium adsorbiert werden kann. Bei der Weiterreaktion dieses Moleküls zu CO<sub>2</sub> kann es sich also durchaus auch an einem durch Oberflächendiffusion erreichten Rutheniumplatz befinden, wie in Reaktion 5 angedeutet.

Entsprechend dem Schema in Abbildung 2-1 für reines Platin ist in Abbildung 2-2 der Reaktionsablauf für Pt-Ru-Elektroden vereinfacht dargestellt. Der erste Teilschritt der Adsorption und Wasserstoffoxidation ist noch identisch, in den voltametrischen Daten macht sich hier jedoch schon der erste Unterschied bemerkbar: Die zur Belegung mit CO gehörende „Stromwelle“ beginnt schon bei etwa 125 mV, also schon bei signifikant niedrigeren Potentialen als auf Platin.

Betrachtet man weiterhin das Massensignal für die Masse 44 in der unteren Hälfte von Abbildung 2-2 (b), so erkennt man ein Einsetzen der CO<sub>2</sub>-Bildung bereits bei etwa 300 mV, also um 150 mV niedriger als bei reinem Platin. Dies zeigt sehr deutlich die positive Wirkung des Rutheniums als Sauerstoffdonator, welche nun in der Tat einen technisch interessanten Stoffumsatz auch bei brauchbaren Potentialen erlaubt.

Das zugehörige Stromsignal scheint hingegen erst bei 370 mV signifikant anzusteigen, allerdings ist zu beachten, dass sich zwischen 300 mV und 450 mV die erste „Stromwelle“ und der Strom aufgrund einsetzender CO<sub>2</sub>-Bildung überlappen und somit eine genaue Lokalisierung allein anhand dieser Messgröße schwierig ist.

Die untere in Abbildung 2-2 (b) eingetragene Kurve zum Massensignal von Methylformiat soll an dieser Stelle auch nicht unerwähnt bleiben: Sie gehört zu einem Reaktionsweg, bei dem durch Reaktion von Methanol mit Wasser nach dem folgenden Reaktionsschema Ameisensäure gebildet wird:<sup>[XIA96]</sup>



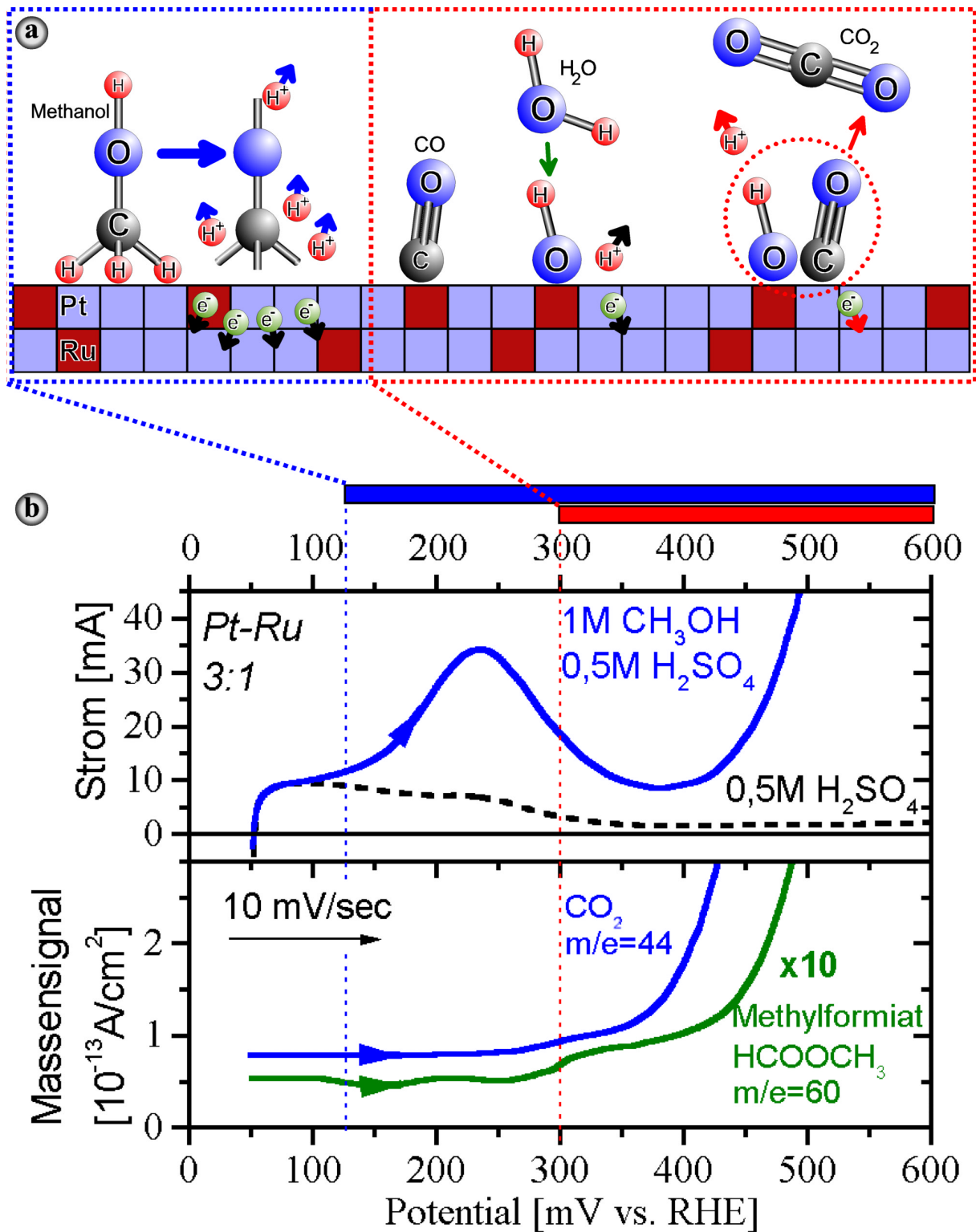


Abbildung 2-2: Elektrooxidation von Methanol an Platin-Ruthenium-Elektroden.  
 (a) Veranschaulichung des bifunktionalen Mechanismus bei der Methanoloxidation,  
 (b) Ströme und Massensignale für  $\text{CO}_2$  und Methylformiat während eines positiven Potentialdurchlaufs in einem DEMS-Experiment.  
 [KRAU94]

Letztere ist zwar im Massenspektrometer nicht nachweisbar, jedoch bildet sich teilweise, wieder unter der Beteiligung von Wasser, Methylformiat. Diese flüchtige Substanz hat die Masse 60 und ist im DEMS-Experiment zu beobachten, was die Existenz dieses zweiten Reaktionszweigs belegt. Zwar ist dieser wohl eher unbedeutend für den erzielten Oxidationsstrom, wohl aber kann ein solcher Zweig, wie bereits erwähnt, u.U. langsame Veränderungen der Elektrodenoberfläche oder –belegung bewirken, die schlimmstenfalls zu einer katalytischen Deaktivierung („Vergiftung“) führen.

### **Offene Fragen zum Reaktionsmechanismus an Pt-Ru**

Eine der Hauptfragen, mit denen sich diese Arbeit beschäftigt, ist, wie man das Zusammenspiel von Platin und Ruthenium bei der Elektrooxidation von Methanol optimieren kann. Wie muss die Oberflächenmorphologie im Idealfall aussehen? Welches stöchiometrische Verhältnis von Platin zu Ruthenium ist anzustreben? Wie stabil sind die entsprechenden Elektrodenoberflächen chemisch und strukturell unter Betriebsbedingungen? Wie genau funktioniert das Zusammenspiel der beiden Metalle? Im Hinblick auf die letzte Frage sei noch einmal auf das im Vergleich zu reinem Platin frühere (kathodischere) Einsetzen der Adsorption von Methanol und der damit einhergehenden Belegung mit CO erwähnt. Hier wird deutlich, dass durch die Anwesenheit von Ruthenium und den damit an der Oberfläche vorhandenen Sauerstoff nicht nur die Oxidation von CO und anderen Zwischenprodukten bei niedrigeren Potentialen stattfinden kann, sondern sich die elektronischen Eigenschaften durch die Anwesenheit von Ruthenium gegenüber denen von reinem Platin (und auch Ruthenium) verändern. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass der eben beschriebene „bifunktionale Mechanismus“, in welchem das Platin sich um Methanoladsorption und Wasserstoffoxidation kümmert, während das Ruthenium allein für die Beseitigung der Zwischenprodukte verantwortlich ist, in dieser Form vielleicht noch zu einfach formuliert ist.<sup>[ISH100]</sup>

## **2.1.4 Eigenschaften von Pt-Sn-Elektroden**

### **Wirkungsweise**

Ein weiteres Metall, welches die Eigenschaften von Platin-basierenden Elektroden bei der Oxidation von CO und u.U. auch von Methanol (evtl. um einen Faktor 3 gegenüber reinem Platin, siehe [WANG96]) verbessern kann, ist Zinn. Zwar sind im Rahmen dieser Arbeit keine Experimente an Pt-Sn-Elektroden durchgeführt worden, das System ist aber dennoch geeignet, um einige spezielle Phänomene und Effekte, die bei der Verwendung bimetallischer Elektroden auftreten können bzw. genutzt werden, zu erläutern. Eine Besonderheit von Pt-Sn-Legierungen ist die Möglichkeit zur Herstellung von Pt<sub>3</sub>Sn-Einkristallen, die einer größeren Zahl von Untersuchungsmethoden zugänglich sind als andere Probenotypen, dazu aber in späteren Kapiteln mehr. Die Eigenschaften von Pt<sub>3</sub>Sn-Flächen sind im UHV eingehend untersucht worden, sie zeichnen sich durch geordnete Pt-Sn-Verteilungen in den jeweiligen Oberflächen aus, mit bestimmten thermodynamisch bevorzugten Pt:Sn-Verhältnissen.<sup>[HAN92, GAST96, CEEL98, KUNTZE99]</sup>

Gasphasenexperimente an einkristallinen Pt-Sn-Flächen zeigen eine verringerte Bindungsenergie für adsorbiertes CO, die sich u.a. in einer um etwa 50-70 K niedrigeren Desorptionstemperatur äußert.<sup>[HAN92, ROSS98]</sup>

CO wird auf den Zinnatomen selbst nicht adsorbiert, offenbar führt also deren Anwesenheit zu einer Einflussnahme auf die Adsorptionssituation auf den Platinatomen. Zwei Effekte können hier zum Tragen kommen: Zum einen kommt es durch die intermetallische Bindung zu einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften des Platins („Ligandeneffekt“<sup>[ROSS98, JARV198]</sup>), und damit auch auf dessen Verhalten als Adsorptionsplatz.

Zum anderen können auf den Platinanteilen der Oberfläche nicht die gleichen durchgehenden Adsorbatfilme gebildet werden, wie ohne die Anwesenheit von Zinn – dessen gleichmäßige Verteilung gibt schon gewissermaßen ein „Grundmuster“ vor. (siehe auch



Kapitel 2.2) Die beobachtete verringerte Desorptionstemperatur kann dann zum einen auf einen schwächer gebundenen Zustand beispielsweise an Platin-Zinn Grenzplätzen zurückgeführt werden, oder aber auch auf eine insgesamt dichtere Packung der CO-Moleküle, die durch repulsive intermolekulare Wechselwirkung mit einer geringeren Adsorptionsenthalpie einher geht.

Die Aktivität von Platin-Zinn-Elektroden bei der elektrochemischen Oxidation von im Elektrolyten gelösten CO ist zum Teil deutlich höher als bei Platin oder sogar Platin-Ruthenium.<sup>[GAST952, GAST96, WANG96, ROSS98]</sup> Dies kann zum einen mit dem Adsorptionsverhalten von CO zu tun haben, zum anderen aber stellt auch Zinn, ähnlich wie Ruthenium, sauerstoffhaltiges Adsorbat schon bei geringen Potentialen zur Verfügung. Im Gegensatz zu Ruthenium wird auf Zinn, wie bereits erwähnt, aber *kein* CO adsorbiert, so dass kein Wettbewerb zwischen CO und diesem Sauerstoffdonator um Adsorptionsplätze besteht, und damit der bifunktionale Mechanismus zusätzlich erleichtert wird.

### **Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der CO-Bedeckung**

Die fehlende Konkurrenz von CO und Sauerstoffdonator um Adsorptionsplätze an den Zinnatomen führt dazu, dass die CO-Bedeckung gesteigert werden kann, ohne die Reaktionsgeschwindigkeit durch Mangel am anderen Reaktionspartner zu senken. Die kinetische Reaktionsordnung bleibt somit, im Gegensatz zu den Verhältnissen an Pt-Ru-Elektroden, positiv in Bezug auf die CO-Konzentration.<sup>[GAST96]</sup>

Man nimmt an, dass ein erheblicher Teil der erhöhten Reaktivität, die sich in erster Linie in potentiodynamischen Experimenten durch hohe Stromdichten bei vergleichsweise niedrigen Potentialen zeigt (CO-Stripping), auf einen schwach gebundenen Zustand des CO bei hohen Oberflächenbedeckungen zurückgeht, wie er bereits im Zusammenhang mit dem Desorptionsverhalten diskutiert wurde.<sup>[HAN92, WANG96, GAST96]</sup> Damit lässt sich auch verstehen, warum die Methanoxidation an Pt-Sn-Elektroden im allgemeinen nur wenig besser, wenn nicht sogar schlechter als an reinem Platin von statten geht: Hohe CO-Bedeckungen mit hoher Reaktivität implizieren gleichzeitig das Fehlen von freien Plätzen für die dissoziative Methanoladsorption. Ferner sind die verfügbaren Pt-Ensembles ungünstig klein (max. 3 Atome kompakt zusammenhängend), was diesen Reaktionsschritt zusätzlich behindert.

### **Rolle von Zinn-Adatomen**

Warum aber wurden vielfach in der Literatur, z.T. im Widerspruch zu späteren Veröffentlichungen, durchaus recht hohe Aktivitäten von Pt-Sn-Katalysatoren im Vergleich zu reinem Pt auch für Methanol beschrieben?<sup>[CATH69, WATA85, BAT87, HAN91, ROSS95]</sup>

Beim technischen Test von Elektroden werden zum Teil Potentiale erreicht, bei denen das Zinn nicht mehr stabil ist und, bei entsprechend saurer Umgebung, in Lösung gehen kann. Bei Raumtemperatur beginnt dieser kritische Potentialbereich bei etwa 500 mV. Bei einem nachträglichen Zurückfahren auf kathodischere Potentiale wird Zinn dann aus der Lösung wieder an der Oberfläche abgeschieden, und steht dann aber, im Gegensatz zu vorher, in Form von Adatomen zur Verfügung ("upd-Zinn").

Experimente mit reinen Platinflächen zeigten in der Tat deutlich messbare elektrokatalytische Effekte durch im Elektrolyten gelöstes Zinn, und dies schon bei Konzentrationen von 1  $\mu\text{M}$ .<sup>[HAN91, ROSS98]</sup>

Adatommodifizierte Pt-Flächen, die auf diese Weise entstehen können, sind nicht gleichzusetzen mit Pt-Sn-Legierungsoberflächen. Zum einen können auf diese Weise niedrigere Sn-Oberflächenkonzentrationen erzeugt werden, die thermodynamisch ungünstiger sind und sich daher nicht als Gleichgewichtskonfiguration von Legierungsoberflächen bilden lassen. Zum anderen zeigen spektroskopische Messungen, dass Zinn als Sn(II)-Komplex adsorbiert wird.<sup>[BITT87]</sup> Es wurde spekuliert, dass das Redoxpaar Sn(II)/Sn(IV) aktiv am Reaktionsgeschehen teilnehmen könnte, was einer Mischung von homogenen und heterogenen katalytischen Mechanismen gleichkäme.<sup>[HAN91, WANG96]</sup>

Recht detaillierte theoretische Betrachtungen zum System Platin/Zinn finden sich beispielsweise in [ANDE99], deren nähere Diskussion würde aber den Rahmen dieses Abschnittes sprengen.

Die Aussagen über die elektrokatalytischen Effekte von Zinn-modifiziertem Platin sowie Pt-Sn-Elektroden sind zum Teil widersprüchlich, vor allem was die Methanoloxidation angeht. Dies ist wohl nicht zuletzt darauf zurückzuführen, dass die tatsächliche Oberflächenzusammensetzung und Struktur einer Elektrode aufgrund der geringen Stabilität des Zinns bei höheren Potentialen stark von der jeweiligen experimentellen Vorgeschichte abhängt. Festzuhalten bleibt aber, dass in keinem Fall Aktivitätssteigerungen für die Methanoloxidation berichtet wurden, die über einen Faktor zehn gegenüber reinem Platin hinausgingen, und das System bei dieser Reaktion dementsprechend nicht mit Pt-Ru konkurrieren kann.

## **2.2 Bedeutung von Morphologie und elektronischer Struktur für die Aktivität**

### **2.2.1 Einfluss der elektronischen Struktur**

#### **Wechselwirkung Adsorbat/Substrat**

Die katalytischen Eigenschaften von Metalloberflächen auf bestimmte Reaktionen beruhen darauf, dass die Reaktanden adsorbiert werden, teils unter Aufspaltung von Bindungen, teils nur unter Änderung der molekularen Bindungsstärken. Durch derartige Mechanismen können durch Senkung von Energiebarrieren Reaktionswege eröffnet werden, die in reiner Gasphase normalerweise nicht vorkommen, bzw. mit zu geringer Geschwindigkeit ablaufen.

Von Bedeutung für das Adsorptionsverhalten vieler Moleküle – Reaktanden, Zwischen- und Endprodukte – ist die Wechselwirkung derer antibindenden Orbitale mit den Metallelektronen.<sup>[MAS96]</sup> Die Besetzung solcher Orbitale mit Elektronen aus dem Metall führt einerseits zu einer Bindung zwischen Festkörperoberfläche und Adsorbat, andererseits auch zu einer Schwächung von Bindungen innerhalb des Adsorbats. Letztere ermöglicht dann beispielsweise Dissoziationsprozesse, was der in Gasphase energetisch stark aktivierten Radikalbildung gleichkommen kann. Ob Elektronen aus dem Metall in Wechselwirkung mit den Orbitalen adsorbierter Moleküle in Wechselwirkung treten können, ist ein quantenmechanisches Problem und erfordert zum Teil komplizierte Rechnungen. Anschaulich reichen jedoch oft schon einfachere Betrachtungen, die vor allem die Symmetrie der Bindungen betreffen. Bei unpolaren Bindungen wie z.B. im H<sub>2</sub>-Molekül ist die zugehörige Wellenfunktion symmetrisch. Diejenige des antibindenden  $\sigma^*$ -Orbitals, mit dem Metallelektronen bei Dissoziation in Wechselwirkung treten, ist dementsprechend antisymmetrisch. Man kann zeigen, dass zur Interaktion mit derartigen Orbitalen am besten Elektronen aus d-Orbitalen, bzw. bei metallischen Festkörpern aus dem d-Band geeignet sind, welche ebenfalls diesen antisymmetrischen Charakter aufweisen.

Da die katalytischen Effekte im Zusammenhang mit d-Elektronen für die vorliegende Arbeit von größerer Bedeutung sind, soll im Folgenden noch etwas näher darauf eingegangen werden.

#### **Variationsmöglichkeiten durch Beimischung von Fremdmetallen**

Entscheidend sind nicht nur Dichte und Besetzung der d-Elektronen-Zuständen, sondern auch deren Energie. Diese sollte für eine maximale Wechselwirkung möglichst dicht an der des jeweiligen antibindenden Orbitals des Adsorbats liegen. Im Falle z.B. des  $\sigma^*$ -Orbitals von molekularem Wasserstoff liegt diese Energie für die meisten Metalle knapp unterhalb des Fermi-Niveaus. Bei Metallen, in welchen das d-Band nur teilweise gefüllt ist, befinden sich die d-Elektronen folglich energetisch alle dicht am Fermi-Niveau und damit an der Energie des  $\sigma^*$ -Orbitals. Und in der Tat zeigt es sich, dass die Wasserstoffdissoziation auf Platin und

Palladium, mit teilweise gefülltem d-Band, sehr leicht vonstatten geht. Dies im Gegensatz zur Situation auf Silber und Gold, bei denen die d-Bänder energetisch tiefer liegen. Kupfer, dessen d-Band ebenfalls vollständig gefüllt ist, verhält sich bei niedrigen Temperaturen auch inert gegenüber dieser Reaktion. Mischt man in Kupfer jedoch geringe Mengen Platin, so genügen die hierdurch gewonnenen höherenergetischen d-Elektronen um die Wasserstoffdissoziation auch auf diesem Metall zu ermöglichen – und zwar schon bei Platinkonzentrationen, in denen es fast ausschliesslich isolierte Platinatome gibt, womit an der Dissoziation stehts auch (elektronisch modifiziertes) Kupfer beteiligt ist.<sup>[LINKE94]</sup>

Dies ist ein eindrucksvolles Beispiel, in welcher Art und Weise sich durch die richtige Mischung von Metallen deren katalytische Eigenschaften aufgrund elektronischer Effekte steuern lassen. Günstige Mischungsverhältnisse sind oft nicht so leicht vorhersagbar, wenn es sich um kompliziertere Reaktionen und/oder Metalle mit weniger deutlich unterscheidbaren Eigenschaften handelt. Im Falle des Systems Platin-Ruthenium, das in der vorliegenden Arbeit vorwiegend untersucht wird, sind die elektronischen Effekte, welche die positiven katalytischen Eigenschaften dieses Oberflächentyps u.U. mit verursachen, immer noch Gegenstand der Forschung und Diskussion.<sup>[JARV98, MONG98, ISHI00]</sup>

Zum Aufbrechen von C-H-Bindungen, welche ähnlich unpolar sind wie die von H<sub>2</sub>-Molekülen, benötigt man nach theoretischen Überlegungen und experimentellen Erfahrungen ebenfalls Metalle mit d-Elektronen.<sup>[MAS96]</sup> Ein Gegenbeispiel ist jedoch die O-H-Bindung: Diese ist auch auf s-Band-Metallen aufzubrechen, wie bereits frühe Experimente von Langmuir auf K(110) zeigten. O-H-Bindungen in H<sub>2</sub>O brechen auf derartigen Oberflächen sehr leicht, während sowohl H<sub>2</sub> wie auch die C-H-Bindungen in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> stabil bleiben.

### **Einflüsse auf die Bindung Adsorbat-Substrat**

Natürlich spielt die elektronische Struktur nicht nur bei Dissoziationsprozessen eine Rolle: Wie bereits erwähnt, geschieht in vielen Fällen auch die Adsorption durch Wechselwirkung mit antibindenden Orbitalen, so z.B. bei CO. Entsprechend sollte CO auch deutlich fester auf Oberflächen der Übergangsmetalle mit geeigneten d-Elektronen gebunden sein als zum Beispiel auf Silizium, Kalium oder Aluminium. Auch dies wird durch experimentelle Befunde bestätigt.<sup>[MAS96]</sup>

In unserem Falle unerwünscht ist zum Beispiel die recht feste Bindung von CO an Platin, die als ein Haupthindernis bei der elektrochemischen Methanoxidation an diesem Metall als Elektrode angesehen wird. CO blockiert dort als Zwischenprodukt Adsorptionsplätze und lässt so die Reaktion zum Erliegen kommen. Durch die Zugabe anderer Metalle, z.B. Ruthenium oder Zinn, werden die elektronischen Verhältnisse verändert und damit auch die Bindungsstärke des CO. Experimente im Ultrahochvakuum zeigen in der Tat, dass auf diese Weise CO tatsächlich schwächer gebunden ist.<sup>[HAN92]</sup> Ferner zeigen bimetallische Oberflächen oft Verspannungen, beispielsweise im Falle pseudomorpher Lagen durch eine erzwungene größere oder kleinere Gitterkonstante, oder auch durch die Mischung mit anderen Atomen. Dies wiederum führt zu Verschiebungen in der d-Bandstruktur, und damit ebenfalls zur Änderung des Adsorptionsverhaltens in die eine oder andere Richtung.

Bei Oberflächenreaktionen nach dem Langmuir-Hinshelwood-Prinzip führt eine schwächere Bindung der Reaktanden zum Substrat zu einer höheren Diffusionsgeschwindigkeit, was eine häufigere Begegnungsfrequenz und damit auch eine höhere Reaktionsrate impliziert. Zudem lässt sich beispielsweise in Molecular-Orbital-Rechnungen zeigen, dass auch der Reaktionsvorgang selbst unmittelbar von den Adsorbat/Substrat-Bindungsstärken beeinflusst wird.<sup>[ANDE95A, ANDE95B]</sup>

### **Einfluss der Symmetrien lokalisierter Bindungen**

Ein weiterer Aspekt, welcher mit der elektronischen Oberflächenstruktur zu tun hat, ist die Geometrie der Orbitale sowohl der Adsorbate wie auch der Oberflächenatome im Ortsraum. Nicht allein die Bandstruktur muss bedacht werden, wenn man bestimmte Reaktionen

durch Wechselwirkung mit einer Katalysatoroberfläche unterstützen will. Die gewünschte Interaktion ist auch abhängig von Ausrichtung und Grad der räumlichen Überlappung bestimmter Orbitale. Morphologie und Symmetrien des Substrats spielen hierbei ebenso eine Rolle wie die Adsorptionsgeometrie der jeweiligen Moleküle. Letztere wiederum orientiert sich natürlich nicht ausschließlich an optimaler Reaktivität in unserem Sinne, sondern kann vielmehr auch stark von äußeren Einflüssen abhängen, wie schon das Beispiel der Adsorption von Methanol im UHV auf der einen und unter elektrochemischen Bedingungen auf der anderen Seite zeigt (siehe Abschnitt 2.1.2). Prinzipiell unter elektronischen Gesichtspunkten für eine bestimmte Reaktion geeignete Materialien bedürfen somit u.U. noch einer geeigneten Strukturierung, um eine katalytische Wirkung zu erzielen, oder diese ggf. zu optimieren. Hierauf wird im kommenden Abschnitt noch näher eingegangen.

Eine gute Übersicht über die in diesem Kapitel diskutierten Einflüsse der elektronischen Struktur auf die katalytische Aktivität von Metalloberflächen für verschiedene Reaktionstypen ist in [MAS96] zu finden.

## 2.2.2 Bedeutung der Struktur von Katalysatoroberflächen

### Ensemble-Effekt

Entscheidend für die katalytische Aktivität einer Oberfläche für eine bestimmte Reaktion sind vor allem zwei Dinge: Deren Wechselwirkung mit den Reaktanden, sowie mit den Zwischenprodukten. Die Endprodukte wiederum sollten nach Möglichkeit die Oberfläche leicht verlassen und in Gasphase bzw. in Lösung gehen können. Die hierfür relevanten Aspekte, welche die elektronischen Eigenschaften betreffen, wurden im vorangegangenen Abschnitt bereits umrissen. Mindestens genauso wichtig ist jedoch die geometrische Anordnung der Substratome, die als Adsorptionsplatz für ein oder mehrere Moleküle dienen sollen. Die einfachste Grundbedingung ist, vereinfacht gesprochen, dass genügend Platz vorhanden ist. Zu kleine Flächenstücke können u.U. schlicht nicht in der Lage sein, ein bestimmtes Molekül oder auch zwei Reaktionspartner aufzunehmen. Auch für die Zwischenprodukte ist dieser Aspekt von fundamentaler Bedeutung, denn nur wenn diese stabilisiert werden und die nötige Adsorptionsfläche vorfinden, kann der entsprechende Reaktionsweg an der Oberfläche ablaufen. Wenn eine katalytische Wirkung darauf beruht, dass für eine bestimmte Reaktion eine gewisse Zahl von Oberflächenatomen eines bestimmten Elementes benötigt wird, so spricht man vom „Ensemble-Effekt“.<sup>[SACHT83]</sup>

Will man bestimmte Reaktionszweige in Parallelreaktionen unterdrücken,<sup>[LEIV97]</sup> zum Beispiel, weil sie ein unerwünschtes Zwischenprodukt bilden, welches als Oberflächengift wirkt und somit die Gesamtreaktion zum Erliegen bringt, so kann man Ensemble-Effekte gezielt ausnutzen. Vorzugsweise verwendet man dazu Metalle, die sich selber katalytisch eher inert verhalten, und lediglich bestimmte Oberflächenplätze blockieren. Ein hierfür häufig verwendeter Kandidat ist Wismut, welches sich zudem aufgrund repulsiver Dipol-Dipol-Wechselwirkungen recht gleichmäßig über die Oberfläche verteilt, ohne größere Inseln zu bilden.<sup>[CAMP86, PAFF86, CAMP89]</sup>

### Adaption der Moleküle an das Substrat und Symmetrieeffekte

Eine wichtige Rolle spielt die Konstellation der Oberflächenatome an einem Adsorptionsplatz im Verhältnis zu Bindungspartnern im jeweils adsorbierten Molekül. Wenn es nur eine Bindung gibt, wie z.B. bei Wasserstoff oder linear gebundenen CO, spielt das natürlich keine Rolle. Wenn aber beispielsweise zwei Kohlenstoffatome im Molekül vorhanden sind, und deren Bindung aufgebrochen werden soll, ist auf Platin eine Oberfläche mit starker Korrugation besonders hilfreich, die exponierte Pt-Atome im für die jeweilige C-C-Bindung günstigen Abstand bereitstellt. Die stark gestufte (331)-Facette von Platin hat sich z.B. für das Aufbrechen der C-C-Bindung in Äthanol als günstig herausgestellt.<sup>[CONG96]</sup> Ein anderes interessantes Beispiel ist die Aufspaltung von N<sub>2</sub>-Molekülen an monoatomaren Stufen auf

Ru(0001): hier spielt fast ausschließlich die geometrische Adaption eine Rolle, die es ermöglicht, dass sich die beiden Stickstoffatome kein Rutheniumatom als Adsorptionsplatz 'teilen', was den Übergangszustand stark begünstigt und damit die Reaktion beschleunigt.<sup>[DAHL99]</sup>

Ein ähnliches strukturabhängiges Verhalten haben Souza et al. in einer neueren Arbeit für das Aufbrechen von C-C-Bindungen und die nachfolgende Bildung von CO<sub>2</sub> festgestellt<sup>[RODR97]</sup>: hier zeichneten sich ebenfalls raue, elektrochemisch hergestellte Koabscheidungen durch signifikant höhere Aktivität aus gegenüber glatten Elektroden gleicher Zusammensetzung. Allerdings könnten hier, wie weiter unten beschrieben, auch strukturinduzierte elektronische Effekte eine Rolle spielen, wie beispielsweise das Verhalten von d-Elektronen im Bereich niedrig koordinierter Atome.

Der Adaptionsaspekt ist besonders wichtig für Reaktionen, die über reaktive Zwischenprodukte ablaufen. Diese sollten vom Substrat ebenfalls stabilisiert werden. In diesem Zusammenhang sollte ein interessanter aber noch nicht ganz geklärter Effekt erwähnt werden. Wie experimentelle Befunde zeigen,<sup>[MAS96]</sup> gibt es einen engen Zusammenhang zwischen der Symmetrie einer Katalysatoroberfläche und der Art der darauf bei Reaktionen gebildeten Zwischenprodukte.

Auf Oberflächen mit dreifacher Symmetrie (z.B. hexagonal gepackten (111)-Flächen) bilden sich bevorzugt solche Zwischenprodukte mit dreifacher Bindungssymmetrie zum Substrat hin, z.B. mit sp<sup>3</sup>-Hybridisierung. Auf Flächen mit eher quadratischer Symmetrie (z.B. (100)-Flächen) hingegen werden Zwischenprodukte mit einer hierzu passenden Grundgeometrie begünstigt.

Derartigen Effekte wird ebenfalls eine wichtige Rolle bei den für einige Reaktionen beobachteten großen Aktivitätsunterschieden verschiedener Kristallflächen ein- und desselben Materials zugesprochen.

### **Konstellation der Reaktanden**

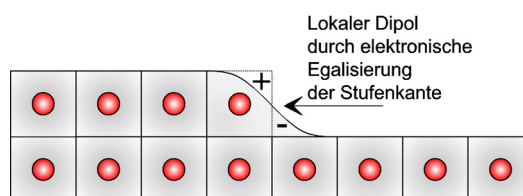
Nach dem Franck-Condon-Prinzip bleibt in schnellen Reaktionen wie z.B. Elektronentransfers keine Zeit für die zugehörigen Atomkerne, ihre Konstellation zu ändern. Das bedeutet, dass die Reaktionspartner bereits vor der Reaktion in einer Geometrie zueinander stehen sollten, die der des jeweiligen Reaktionsprodukts entspricht. Auch wenn nicht alle Oberflächenreaktionen als einfache Elektronenübergänge ablaufen, so wird die geometrische Konstellation der Reaktanden stets von Relevanz für die Reaktionswahrscheinlichkeit sein.

In eine günstige Position können die Reaktanden zufällig, beispielsweise durch thermische Anregung kommen, jedoch kann hier auch die Morphologie des Substrates erhebliche Hilfestellung leisten. Auf ganz glatten Flächen wäre es Zufall, wenn die Reaktanden in einer für die Reaktion günstigen Geometrie adsorbiert sind. Hier können jetzt Oberflächendefekte wie z.B. Stufen, Inseln oder kleine Cluster eine große Rolle spielen, durch welche die Zahl der verfügbaren Adsorptionsgeometrien deutlich gesteigert werden kann. Vor allem bei bifunktionalen Mechanismen (siehe Abschnitt 2.1.3), in denen jeweils ein Reaktionspartner ausschließlich an eine bestimmte Atomsorte gebunden ist, spielt dann die räumliche Verteilung und Konstellation der verschiedenen Oberflächenkomponenten eine wichtige Rolle.

## Einfluss der Morphologie auf die elektronische Struktur

Oberflächenatome unterscheiden sich in ihren elektronischen Eigenschaften je nach ihrer Umgebung. Ein erster Punkt ist die Rolle von Defekten. Das Elektronengas von Metallen hat die Bestrebung, Unregelmäßigkeiten wie Kantenplätze zu egalalisieren, was zu einer Verringerung der Elektronendichte an der Stufenoberkante und einer Erhöhung an der Stufenunterkante führt.

Dieses in Abbildung 2-3 veranschaulichte Verhalten wird als Smoluchowski-Effekt bezeichnet,<sup>[SMOL41]</sup> es sorgt durch die effektive lokale Dipolbildung für eine geringere Elektronenaustrittsarbeit rauher und defektreicher Oberflächen im Vergleich zu glatten. Für die katalytischen Effekte ist die lokale Wechselwirkung eines solchen Dipols mit den Adsorbaten entscheidend, die sich in Form von Änderungen der Bindungsstärken innerhalb der Moleküle oder auch zwischen Molekülen und Substrat manifestieren kann. Im Zusammenhang mit dem bereits erwähnten Franck-Condon-Prinzip kann auch eine durch lokale Felder verursachte Änderung der Orientierung adsorbierter Moleküle eine Rolle spielen.



**Abbildung 2-3: Veranschaulichung des Smoluchowski-Effektes. An der Stufenkante bildet sich ein kleiner Dipol aus, bei rauhen Oberflächen wird durch eine große Zahl solcher Dipole die Austrittsarbeit gesenkt.**

Für die d-Elektronen wiederum, die bei der Wechselwirkung mit Adsorbaten von besonderer Bedeutung sind, wirkt sich die verminderte Zahl von Nachbarn an den Kanten etwas anders aus: durch geringeren Überlapp mit Nachbaratomen kommt es zu einer Verschmälerung des d-Bandes, und damit zu einer Erhöhung der Zustandsdichte unterhalb der Fermi-Energie sowie einer energetischen Anhebung des Zentrums des d-Bandes an den Oberkanten der Stufen. Dies hat zur Folge, dass beispielsweise CO an Stufenoberkanten *fester* gebunden ist als auf den Terrassen.<sup>[HAMM97, MAVRI99]</sup>

## Strukturelle Aspekte beim Ligandeneffekt

Nimmt ein Fremdmetall Einfluss auf die elektronische Struktur einer Oberfläche, so bezeichnet man dies, wie bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnt, als Ligandeneffekt. Auch hier reicht es nicht unbedingt, dass ein bestimmtes Metall anwesend ist, es muss in einer bestimmten Art und Weise im Kristall und vor allem auch an der Oberfläche verteilt sein, um seine Wirkung zu optimieren. Lokalisierten Einflussnahmen auf benachbarte Adsorptionsplätze kommen hier ebenfalls vor.

Ein weiterer wichtiger Fall in diesem Zusammenhang ist die Rolle von heterogen zusammengesetzten Adsorptionsplätzen, beispielsweise Pt-Ru-Nachbarplätze. Hier können Adsorbate prinzipiell durchaus an beide Metalle gebunden sein, und zwar mit Bindungsverhältnissen, die es auf keinem der beiden reinen Oberflächen gibt.

## Einfluss von Verspannungen auf die elektronische Struktur

Wie bereits diskutiert, ist die Struktur des d-Bandes nahe der Fermikante von besonderer Bedeutung für die Wechselwirkung einer Oberfläche mit Adsorbaten. Die d-Band Struktur kann, wie beschrieben, mittels elektronischer Wechselwirkung durch ein beigemischtes Metall verändert werden – ähnliche Wirkungen sind jedoch auch schon allein aufgrund von Verspannungen (engl. „strain“) in der Kristallstruktur möglich. Solche kommen etwa bei dünnen, pseudomorphen Metallschichten vor, deren Gitterkonstanten sich der des jeweiligen Substrates angepasst haben. Kommt es hierdurch beispielsweise zu größeren Atomabständen, als sie dem aufgewachsenen Material normalerweise zu eigen sind, so führt dies zu einem geringeren Überlapp der d-Elektronen benachbarter Metallatome. Dies

wiederum zieht, ähnlich wie in der oben beschriebenen Situation niedrig koordinierter Stufenkantenatome, eine Verschmälerung des d-Bandes nach sich, einhergehend mit einer Erhöhung der Zustandsdichte dicht unterhalb des Fermi-niveaus und einer energetischen Anhebung des d-Band-Zentrums.<sup>[MAVR98, MAVR00]</sup> Für das Adsorptionsverhalten hat dies zur Folge, dass beispielsweise Sauerstoff auf expandierten Rutheniumlagen *fester* gebunden ist als bei unveränderter Gitterkonstante. Experimentell wurde dies an einer Rutheniumoberfläche gezeigt, unter der sich durch Argonimplantation beim Ionenbeschuss künstliche ‚Blasen‘ gebildet hatten, einhergehend mit einer ‚Aufwölbung‘ der darüberliegenden Metalllagen – was wiederum zu einer expansiven Verspannung führt. In der Tat konnte in diesen Bereichen mit dem Tunnelmikroskop eine bevorzugte Anlagerung von Sauerstoff festgestellt werden.<sup>[GSELL98]</sup> Ähnliche Effekte wurden auch für CO und andere Adsorbate berechnet,<sup>[MAVR198]</sup> so ist beispielsweise eine verringerte Adsorptionsenergie für CO auf einer Platinlage zu erwarten, die pseudomorph (und damit komprimiert) auf einem Ruthenium(0001)-Substrat gewachsen wurde. Erste experimentelle Resultate bestätigen diesen Trend<sup>[MONG98]</sup>, jedoch ist zu bedenken, dass im Falle pseudomorpher dünner Schichten stets ein Zusatzeffekt durch elektronische Einflussnahme zu erwarten ist.<sup>[MAVR98, PED99]</sup>

### 2.2.3 Zusammenfassung von Kapitel 2.2

Die Diskussion in diesem Kapitel hat gezeigt, dass die Effekte, die Zusammensetzung und Morphologie von Elektrokatalysatoren auf deren Wirksamkeit haben können, vielfältig in ihrer Art sind und komplex in ihrem Zusammenspiel. Theoretische Vorhersagen sind stets nur für bestimmte Teilaspekte wie z.B. die Adsorptionssituation einzelner Moleküle<sup>[HAMM96, MORI97, MAVR198, LIAO00, ISHI00]</sup> möglich, wo Dinge wie die Substratstruktur und elektronische Einflüsse von Fremdmetallen allerdings berücksichtigt werden können. Das katalytische Verhalten komplexer Oberflächenstrukturen muss jedoch nach wie vor empirisch bestimmt werden, die theoretischen Hintergründe können dann höchstens helfen, die Beobachtungen zu verstehen und eventuell vorhandene Optimierungspotentiale zu erkennen. Was die Materie kompliziert macht, sind die verschiedenen Reaktionspfade und Zwischenprodukte, die beispielsweise bei der Oxidation von Methanol oder Ameisensäure vorkommen können. Der Katalysator muss es schaffen, die Produktion erwünschter Zwischenprodukte, also solche, die möglichst bald zum Ziel CO<sub>2</sub> führen, zu unterstützen und die Zwischenprodukte selbst zu stabilisieren. Unerwünschte, die Oberfläche vergiftende Substanzen oder zu solchen weiterreagierende Zwischenprodukte sollten hingegen maximal unterdrückt werden.

In dieser Arbeit haben wir systematisch die Zusammensetzung und Morphologie von Pt-Ru-Katalysatoren variiert, und wir können anhand der gewonnenen Daten in den Kapiteln 4 und 5 einige wichtige quantitative und vor allem auch qualitative Aussagen über das katalytische Zusammenspiel der beiden Metalle machen. Vor allem die gezielte und kontrollierte Variation der Oberflächenmorphologie brachte besondere experimentelle Herausforderungen mit sich, da sie im Ultrahochvakuum stattfinden musste, die ebenfalls vorgenommenen elektrokatalytischen Charakterisierungen hingegen in elektrochemischen Zellen bei Atmosphärendruck.

Das nachfolgende Kapitel soll jetzt die wichtigsten theoretischen Hintergründe liefern, die im Zusammenhang mit der gezielten Oberflächenstrukturierung von Bedeutung sind.

## 2.3 Morphologie und Dynamik von Festkörperoberflächen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Bedeutung der Struktur einer Elektrodenoberfläche für deren katalytische Eigenschaften hervorgehoben. Um gezielt die Oberflächen von technischen Elektroden und von Modellelektroden optimieren zu können, muss man die Vorgänge kennen, welche die Morphologie beeinflussen und bestimmen. Vor allem beim Studium von Modellsystemen ist natürlich eine möglichst genaue Kenntnis der Oberflächenstruktur des jeweils untersuchten Systems von großer Bedeutung. Hierfür sind Rastersondentechniken, allen voran das auch in dieser Arbeit verwendete Rastertunnelmikroskop, besonders geeignet, da hiermit Abbildungen von Festkörperoberflächen im Ortsraum bis hinunter auf Skalen im Nanometer- bis Ångströmbereich möglich sind. Der erste Abschnitt dieses Kapitels behandelt die dynamischen Vorgänge an Oberflächen, die man sich zu Nutzen machen kann, um ggf. gezielt möglichst viele für die Reaktion günstige atomare Konstellationen am Elektrokatalysator zu erzeugen, z.B. in Form von Inseln, Defekten oder Stufen.

Es sei noch bemerkt, dass sich die in diesem Kapitel angestellten Betrachtungen in erster Linie auf Metalloberflächen beziehen, wobei das besondere Interesse wiederum Pt(111) gilt. Auf diesem Substrat wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Studien zum Zusammenhang zwischen Oberflächenstruktur und Reaktivität durchgeführt.

### 2.3.1 Diffusionsprozesse auf Oberflächen

#### Triebkräfte der Oberflächenveränderung

Die Morphologie von Festkörperoberflächen ist nur in den seltensten Fällen von der thermodynamisch günstigsten Form bestimmt. Durch den Herstellungs- und Präparationsprozess ist eine Oberfläche zu Beginn in einer aufgezwungenen Form, die jedoch durch Diffusion von Atomen, vor allem im oberflächennahen Bereich, verändert werden kann. Bei niedrigeren Temperaturen wird das dynamische Geschehen ausschließlich von den Oberflächenatomen bestimmt

Dieser Abschnitt soll kein allgemeines Lehrbuchwissen über Oberflächenprozesse wiedergeben, es sollen nur einige Kernaspekte vorgestellt werden, die auf den von mir betrachteten Oberflächen wesentlich deren Struktur und Eigenschaften mitbestimmen. Außerdem gibt es in jüngsten Veröffentlichungen neue Erkenntnisse zu einigen entscheidenden elementaren Prozessen, welche in allen Betrachtungen zu dynamischen Vorgängen in jedem Fall berücksichtigt werden sollten.

Die Oberflächenatome richten ihr Verhalten nicht an einem optimierten Endzustand aus, sondern sie vollführen verschiedene Arten von zufälligen Platzwechseln mit stark unterschiedlicher Häufigkeit. Dabei gilt grundsätzlich, dass das Loslösen aus einem höher koordiniertem Oberflächenplatz, also einem mit vielen Nachbarn, stets unwahrscheinlicher ist als das Verlassen eines niedriger koordinierten Platzes. Die Atome werden sich damit tendenziell immer „Nischenplätze“ suchen.

Von einem thermodynamischen Gleichgewicht kann somit immer nur sehr lokal, bzw. für sehr kleine Partikel gesprochen werden. Die Zeit, die ein Festkörper zur Relaxation benötigt, wächst mit der 4. Potenz seiner eigenen linearen Größe (also z.B. Durchmesser).<sup>[HENZ94]</sup> Bei niedrigeren Temperaturen kann dieser Exponent sogar noch um mehr als einen Faktor 4 größer werden, wie eine neuere Monte-Carlo-Studie zeigt.<sup>[COMB00]</sup>



## Elementare Platzwechsel

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom seine Position durch einen elementaren Platzwechselvorgang verändert, hängt im wesentlichen davon ab, wie fest es an das Substrat gebunden ist, und welches der energetisch ungünstigste Zustand ist, den es beim Platzwechsel auf dem energetisch *insgesamt* kürzesten Weg zu durchlaufen hat. Der energetische Anfangszustand ist im wesentlichen durch die Zahl und Position der nächsten Nachbarn bestimmt.<sup>[BIH97]</sup> Für einen Platzwechsel müssen diese zum Teil aufgebrochen werden. Auf dem Weg zu einem neuen, stabilen Endzustand durchläuft das Atom einen Übergangszustand, in dem es weniger Bindungspartner hat, und der damit energetisch höher liegt. Die Differenz zwischen der Energie im Ausgangszustand ( $E_0$ ) und derjenigen im aktivierten Übergangszustand ( $E_U$ ) ist die Aktivierungsenergie  $E_A$  für den betreffenden Prozess, und bestimmt über eine Boltzmannverteilung dessen Wahrscheinlichkeit.<sup>[VILLA94]</sup> Man nimmt die Eigenschwingung der Metallatome als Versuchsfrequenz für den Platzwechsel an, sie liegt bei metallischen Systemen in der Regel bei  $\nu_0 = 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ .

Als Rate für den Platzwechselvorgang ergibt sich damit:

$$\nu = \nu_0 \exp(-E_A/k_B T)$$

Für in überschaubaren Zeiträumen im Labor beobachtbare Oberflächenveränderungen kann man solche Elementarprozesse als relevant ansehen, deren Ereignisraten in der Größenordnung 0,1 Hz und höher liegen. Das ist gleichbedeutend damit, dass  $k_B T$  mindestens 1/30 der Aktivierungsenergie  $E_A$  beträgt.

## Erfassung und Bestimmung der energetischen Parameter

Für ein korrektes Verständnis der Oberflächendynamik ist es sowohl wichtig, alle in Frage kommenden Elementarprozesse zu kennen, als auch ihnen die richtige Aktivierungsenergie zuzuordnen. Letzteres geschieht sowohl durch theoretische Berechnungen (z.B. „embedded atom“<sup>[DAW84, BASKES88, DAW93, VILLA94]</sup>), wie auch durch experimentelle Beobachtungen.<sup>[BOTT92, HOH96, KALFF99, MICH913, MORG99, LUND992]</sup> Es sei bemerkt, dass der einfache Grundansatz mit Versuchsfrequenz und Energiebarriere oft sogenannter dynamischer Korrekturen bedarf: Der Platzwechselvorgang ist kein eindimensionaler Prozess auf geradem Weg über den energetisch günstigsten Sattelpunkt. Die Bewegung findet räumlich vielmehr auf einer eher krummen Bahn statt, was unter Umständen zu Abweichungen gegenüber den quasistatisch gemachten Energiebetrachtungen führt.

Die Zahl der möglichen Elementarprozesse ist sehr vielfältig, und das Studium ihres von den äußeren Bedingungen abhängenden Zusammenspiels bei der Formung von Festkörperoberflächen stellt ein eigenes Forschungsgebiet dar.

## Klassifikation der Elementarprozesse und Auswirkung auf die Morphologie

An dieser Stelle soll es genügen, die wichtigsten dieser Prozesse kurz zu charakterisieren. Am Beispiel von Pt(111) wird im Folgenden aufgelistet, bei welchen Temperaturen welche Elementarprozesse beginnen, relevant das Geschehen an der Oberfläche mitzubestimmen. Bereiche unterhalb der Raumtemperatur werden dabei ausgelassen, da diese für Modellelektroden nicht von Relevanz sind. Die zitierten Arbeiten sind Tunnelmikroskopstudien an Pt(111)\* zum Einfluss der Temperatur auf die Oberflächenmorphologie in verschiedenen experimentellen Situationen (Defektausheilung und Wachstum).

---

\* [MORG99] als einzige Ausnahme: Ag(111)

Die Diffusion einzelner Atome und kleinerer Cluster ist auf Pt(111) bereits bei 300 K möglich. Atome bewegen sich so lange, bis sie entweder an einem höher koordinierten Stufenplatz ankommen, oder zusammen mit anderen Atomen einen hinreichend großen Keim bilden, der immobil ist. Inseln haben noch recht unregelmäßige Formen<sup>[BOTT92]</sup>.

Leichte Temperaturerhöhungen auf etwa 400 K<sup>[BOTT92, KALFF98]</sup> ermöglichen dann als nächstes die Atombewegungen entlang der Kanten von Inseln und Stufen. Die Anfangsposition ist zwar jeweils recht hoch koordiniert und damit stabil, das gleiche trifft aber auch auf die Endposition zu. Vor allem ist der Übergangszustand noch nicht allzu ungünstig. Die Kanten von Inseln und Terrassen können sich damit zu einem gewissen Grad glätten. Da die Beweglichkeit für verschiedene Kantenrichtungen i. A. unterschiedlich ist, entstehen charakteristische tendenziell dreieckige Inselnformen. Die Inseln beginnen außerdem, zu größeren Einheiten zusammenzulaufen (Koaleszenz).

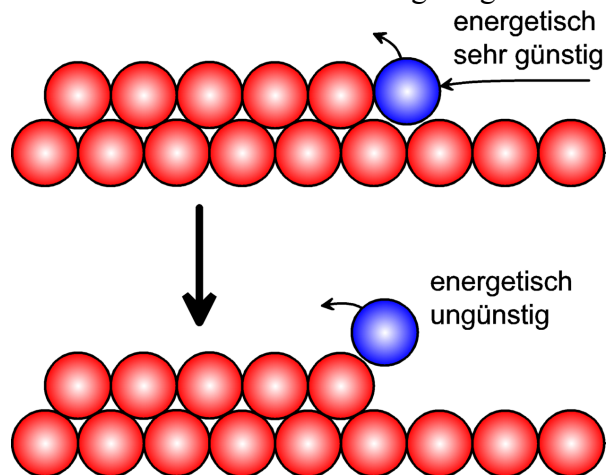
Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf etwa 450 K\* können sich dann Atome von Kanten lösen, die Koordination im End- und vor allem auch Übergangszustand ist damit niedriger als vorher. Auf den Terrassen kann jetzt die sogenannte Ostwald-Reifung einsetzen, bei der tendenziell kleinere Inseln auf die Kosten größerer abnehmen.<sup>[MORG99]</sup> Dies ist, vereinfacht gesagt, darauf zurückzuführen, dass bei kleinen Inseln das Verhältnis von Umfang zu Inhalt größer ist, und damit prozentual mehr Atome „abgestrahlt“ werden. Gleichzeitig bieten die bereits großen Inseln mehr „Anlegestellen“ und werden damit noch größer.

Dieser Prozess führt in letzter Konsequenz dann zum völligen Verschwinden der Inseln. Jede reelle Oberfläche ist gestuft, und damit landen früher oder später alle Adatome und Inseln an den Terrassenkanten.

### Interlagentransport

Alle bisher aufgeführten Prozesse zählen zum sogenannten „Intralagentransport“, es können also keine Atome von einer Terrasse auf die nächsttiefere oder -höhere gelangen.

Dies geschieht erst bei Einsetzen des „Interlagentransport“, der für die Ausheilung von Defekten und Fehlstellen von wesentlicher Bedeutung ist. Wirklich raue Oberflächen sind zumindest im UHV nur bei Temperaturen stabil, in denen es keinen Interlagentransport gibt. Der Transport in die nächsthöhere Lage ist der energetisch ungünstigste Prozess, da hierfür das Atom in der Ausgangsposition eine hoch koordinierte Position verlassen muss (siehe nebenstehende Abbildung 2-4). Er spielt daher meistens keine Rolle für die Gesamtmorphologie. Der Transport abwärts kann in einer Reihe von Varianten erfolgen, zwei wichtige seien hier kurz geschildert.

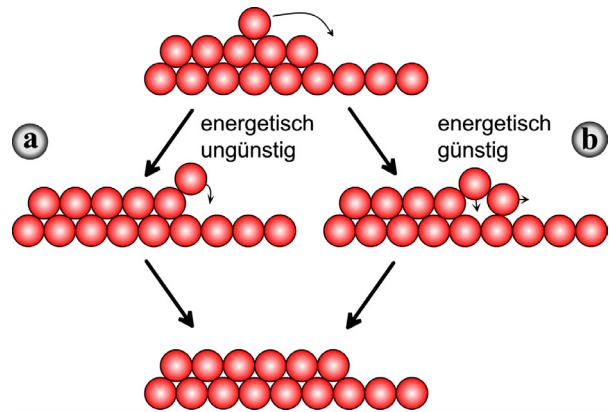


**Abbildung 2-4: Der Interlagentransport von einer Stufenkante auf die höherliegende Terrasse ist energetisch stark benachteiligt.**

\* Die Temperaturen können nicht sehr scharf voneinander unterschieden werden, weil Prozesse, die in dieser verkürzten Darstellung in einer Klasse zusammengefasst werden, in Wirklichkeit in einer ganzen Reihe energetisch verschiedener Varianten vorkommen. Zwischen den jeweiligen Prozessklassen kann es somit energetische Überlappungen geben.

Der geometrisch einfachste Weg ist der über die Stufenkante hinweg (Abbildung 2-5 (a)), was allerdings gleichzeitig den energetisch ungünstigeren Fall darstellt: Zwar ist das Atom anders als beim Transport aufwärts zu Beginn in keiner hoch koordinierten Position, jedoch hängt es im Übergangszustand ebenfalls wieder „in der Luft“.

Günstiger ist es, wenn ein Atom von der Stufenkante weggedrückt wird und ein anderes von oben an seine Stelle nachrückt, wie in Abbildung 2-5 (b) dargestellt. Die energetischen Barrieren für diesen Prozess sind für die wichtigsten zwei Stufenrichtungen auf Pt(111) einer *ab initio* Studie bestimmt worden und unterscheiden sich deutlich voneinander. <sup>[FEIB98]</sup> Für den einen Stufentyp ist die Barriere nicht viel größer als für den Platzwechsel auf einer glatten Terrasse.



**Abbildung 2-5: Zweidimensionale Veranschaulichung zweier möglicher Prozesse zum Interlagentransport. (a) geometrisch einfacher, aber energetisch ungünstiger Weg. (b) energetisch meist günstigeres Szenario** <sup>[HANS91]</sup>

Trotzdem erleichtert dies in der Praxis den Interlagentransport nur bedingt, da die Kanten beispielsweise von Inseln eine Vorzugsrichtung aufweisen, die zu dem Stufentyp mit der höheren Energiebarriere gehört. Die Vorzugsrichtung kommt durch eine höhere Beweglichkeit der Atome entlang dieser Stufenkante zustande.

Die Tatsache, dass Atome die Stufenkanten von Inseln und Terrassen nicht immer leicht überwinden können, wird kinetisch durch die sogenannte Ehrlich-Schwobel-Barriere beschrieben. Schon die Betrachtungen in diesem Abschnitt haben aber gezeigt, dass man diese schwer pauschal ansetzen kann, sondern dass die energetische Hemmschwellen je nach geometrischer Umgebung sehr stark variieren.

Experimentell lässt sich signifikanter Interlagentransport auf Pt(111) oberhalb von Temperaturen von etwa 625 K beobachten, <sup>[MICH911]</sup> großflächige Ausheilung findet ab 700 K mit ausreichender Geschwindigkeit statt. <sup>[MICH910, MICH912]</sup> Diese Werte wurden durch Experimente zur Ausheilung von Oberflächendefekten auf Pt(111) nach Ionenbeschuss (siehe Abschnitt 3.4.2) bestimmt. Hier zeigen klar definierbare morphologische Merkmale wie die Tiefe von Kratern oder die Form und Größe von Inseln an, in welchem Maße die Temperatur (während des Ionenbeschusses oder danach) eine Ausheilung bewirken konnte, und welche Prozesse dafür in Frage kommen.

### Experimenteller Nachweis der postulierten Prozesse

Um theoretische Annahmen zu überprüfen, sind in diesem Zusammenhang bereits eine ganze Reihe von Monte-Carlo-Studien durchgeführt worden, in welchen anhand theoretisch und experimentell bestimmter energetischer Parameter und einem beschränkten Satz von zugelassenen Elementarprozessen die experimentell gefundenen Oberflächenmorphologien recht gut modelliert werden konnten. <sup>[VVED89, CLARK91, TRING91, SMIL931, SMIL932, VILLA94, LIU96, KOTR00]</sup>

Ein anderer Ansatz ist, gewisse charakteristische Merkmale einer Oberfläche wie z.B. die Inseldichte auf größeren Terrassen oder auch deren mittlerer Abstand voneinander in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Recht einfache theoretische Modelle können dann Parameter wie die Diffusionskonstante für Atome und kleine Cluster <sup>[BART96, PIMP985, CHANG00]</sup> aus dem jeweils gefundenen Verhalten ableiten.

In einer recht neuen Studie konnte die Art und Weise eines stattgefundenen Interlagentransports auch erstmals direkt nachgewiesen werden, und zwar anhand „markierter“ Atome.

Betrachtet wurde hierzu das Verhalten einer kleinen Population von Kobaltatomen auf einer Pt(111)-Oberfläche mit vielen großen Leerstelleninseln.<sup>[LUND992]</sup> An den Ecken dieser sechseckigen Inseln bahnten sich Kobaltatome einen Weg in die tiefere Lage, und zwar in einem Prozess ähnlich dem in Abbildung 2-5 (c) vorgestellten. Die Eckposition ist bevorzugt, weil hier das vorgeschobene Atom zu beiden Seiten noch Bindungspartner behält.

Möglich wurde diese Beobachtung durch den sogenannten chemischen Kontrast des Tunnelmikroskops, der ein Kobaltatom bei atomarer Auflösung dunkler erscheinen lässt als die Platinatome rundherum.

Moderne Tunnelmikroskope erlauben sogar die direkte Beobachtung von Diffusionsprozessen und Oberflächenumbau bei verschiedenen Temperaturen in Echtzeit,<sup>[VOIGT96, ICHI97, VOIGT98, MAGN00]</sup> man ist dann also nicht mehr ausschließlich auf eine nachträgliche Beurteilung der resultierenden Morphologie beschränkt. Für spezielle Systeme wurden bereits früher derartige Untersuchungen mittels Feldionenmikroskopie durchgeführt, jedoch ist hier die Auswahl an experimentell zugänglichen Modellmorphologien beschränkt.

Die Mobilität von Oberflächenatomen kann durch die Anwesenheit bestimmter Fremdatome in hinreichenden Mengen stark verändert werden. Derartige Effekte werden zum Teil systematisch genutzt, zum Teil sind sie eher unerwünscht. Im folgenden Abschnitt wird darauf näher eingegangen werden.

## 2.3.2 Wachstumsprozesse

### Grundphänomene auf Pt(111)

In dieser Arbeit wurden erstmalig dünne Schichten von Ruthenium auf Pt(111)-Flächen im UHV durch Aufdampfen (Molekularstrahlepitaxie) abgeschieden. Da es in der Literatur bis dato hierzu noch keine Daten gab, handelt es sich bei den im folgenden umrissenen Grundlagen teils um allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten des Dünnschichtwachstums,<sup>[PIMP985]</sup> teils um experimentell und theoretisch bekannte Fakten zum Wachstum von Platin auf Platin(111). Ruthenium zählt zur Gruppe der Platinmetalle, und es gibt somit einige Gemeinsamkeiten des Wachstums von Platin- und Rutheniumschichten auf Platinsubstraten.

Das epitaktische Wachstum von Oberflächen kann man verstehen als das kontinuierliche Aufbringen von Material, welches sich den im vergangenen Abschnitt diskutierten Diffusionsprozessen gemäß verteilt. Atome laufen zu kleinen Inseln zusammen, deren Dichte, gegenseitiger Abstand, Größe und Form von den energetischen Diffusionsparametern sowie natürlich der Temperatur abhängen. Neues Material, welches auf bereits gebildeten Inseln landet, bleibt entweder dort, wenn die Insel groß, die Temperatur zu gering oder die Stufenbarriere zu hoch ist, oder aber es „springt“ von der Insel herunter (vgl. Abbildung 2-5) und erweitert sie an ihrem Rand. Ab einer bestimmten Größe laufen die Inseln zusammen und die Lage ist vollständig gefüllt. Im ersten Fall spricht man von dreidimensionalem Wachstum, weil sich aufragende Strukturen wie Pyramiden und Türmchen (auch als „Hochzeits-torten“<sup>[KRUG97]</sup> bezeichnet) bilden können, im zweiten Fall von zweidimensionalem. Dort wird dann nacheinander Lage für Lage gefüllt, und die Oberfläche bleibt glatt.

Zweidimensionales Wachstum ist bei Pt(111) sowohl bei genügend hohen Temperaturen (oberhalb von 600 K) wie auch bei sehr niedrigen (unterhalb von 300 K) möglich.<sup>[BOTT91 KALFF98]</sup> Der hierfür nötige Interlagentransport wird im zweiten Fall durch folgende Effekte gewährleistet: Aufgrund der niedrigen Temperatur bilden sich kleine, gleichmäßig verteilte Inseln<sup>[VILL92]</sup> mit unregelmäßig geformten Rand. Atome, die hierauf landen, kommen durch die geringe Größe oft in die Nähe des Randes und können so die erhöhte Energiebarriere für den Abstieg teilweise durch eine Steigerung der Versuchsfrequenz kompensieren. Außerdem bietet der unregelmäßig geformte Rand eine größere Zahl von Stellen, an denen energetisch bevorzugte Abstiegsszenarien durch Verdrängung eines Kantenatoms (vgl.

Abbildung 2-5) stattfinden können. Wie erwähnt ist für diesen Prozess die energetische Barriere an dem Kantentyp, der auf Pt(111) bei Temperaturen oberhalb von 400 K an den Inselrändern dominiert, am höchsten. Der ungleichmäßige Rand bringt hier also Vorteile, die u.U. noch durch dessen besondere elektronische Struktur unterstützt werden. [SMIL932, KALFF99]

Bei mittleren Temperaturen (400-600 K) bilden sich größere Inseln mit glatten Rändern, von denen für Adatome kein Abstieg mehr möglich ist. Damit stellt sich dreidimensionales Wachstum ein. Erst weitere Temperaturerhöhungen erlauben dann wieder eine Überwindung der Ehrlich-Schwoebel-Barriere und damit Schicht-für-Schicht-Wachstum. Diesen Effekt bezeichnet man als „reentrant layer-by-layer growth“. [SMIL932]

### **Einfluss zusätzlicher Adsorbate auf Diffusions- und Wachstumsverhalten**

Ein Aspekt der Bewegung von Oberflächenatomen in geometrisch komplexerer Umgebung wie z.B. Stufen- und Inselkanten ist erst in jüngster Zeit voll ins Bewusstsein gerückt: Die Rolle, welche zusätzliche Adsorbate, auch schon in sehr geringer Konzentration, spielen können. Diese können, an Oberflächenatome gebunden, wiederum deren Bindungen zum Substrat in einer Weise schwächen, dass bestimmte Platzwechselvorgänge plötzlich deutlich erleichtert werden. So ein Effekt ist z.B. für die Diffusion von Beryllium auf Be(0001) bei Anwesenheit von adsorbiertem Wasserstoff theoretisch betrachtet worden. [STUM96] Auch können Materialien, die selber nicht zur Inselbildung neigen, z.B. aufgrund fehlender Beweglichkeit oder auch repulsiver Wechselwirkungen untereinander, als Keime für das aufwachsende Material dienen. Damit erhöht sich die Inseldichte, während die Inseln selber kleiner werden. Wie eben diskutiert, kann dies dann ein zweidimensionales Wachstum ermöglichen. Substanzen, welche durch diesen oder andere Effekte das Wachstum von glatten Schichten beeinflussen, bezeichnet man als „surfactants“.\*

In einer jüngeren Arbeit [KALFF98] konnte eine Reihe bis dato widersprüchlicher Beobachtungen beim Wachstum von Platin auf Pt(111) [MICH93, ESCH94, JACOB96] auf den Einfluss eines Fremdmaterials zurückgeführt werden: beim Aufdampfen des Platins gelangten stets geringe Mengen CO mit auf die Oberfläche. Dies sowohl aus dem Restgas, wie auch durch Elektronenstoß-induzierte Desorption von den Flächen des verwendeten Elektronenstrahlverdampfers. Dies war zwar im Prinzip zu erwarten, jedoch erschien es lange Zeit unwahrscheinlich, dass die geringen Mengen Kohlenmonoxid, die auf diese Weise adsorbiert wurden, einen Einfluss auf die Diffusions- und damit auch die Wachstumsprozesse an der Oberfläche haben konnten. Folgendes stellte sich aber als entscheidend heraus:

Das CO ist an Inselrändern deutlich fester gebunden als auf den Terrassen und wird sich trotz seiner hohen Beweglichkeit schon bei sehr geringen Bedeckungen im wesentlichen dort aufhalten. Ein Experiment unter extrem sauberen Bedingungen (Druck unter  $2 \cdot 10^{-11}$  mbar, CO-Partialdruck unter  $5 \cdot 10^{-12}$  mbar) und eines mit einem CO-Partialdruck von etwa  $10^{-10}$  mbar zeigten dann in der Tat klar einen starken Einfluss von CO im Restgas auf die Form der beim Wachstum gebildeten Inseln (Wechsel der Vorzugsrichtung), wie auch auf den Wachstumsmodus selbst. Die Untersuchungen zum Einfluss dekorierter Inselränder auf das Wachstumsverhalten dauern an, [KOTR00] und es ist zu erwarten, dass viele bisher untersuchte epitaktische Verhaltensweisen zumindest teilweise auf derartige Effekte zurückzuführen sind.

---

\* Die wörtliche Übersetzung wäre „Tensid“, also etwas, das zur Senkung der Oberflächenspannung führt. Da dieser Begriff jedoch zumindest von mir eher mit Reinigungsmitteln als mit Oberflächeneffekten assoziiert wird, bevorzuge ich den englischen Begriff.

### 2.3.3 Zusammenfassung Kapitel 2.3

Die in den vorangegangenen beiden Abschnitten umrissenen Phänomene zur Dynamik an Oberflächen sind für die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Resultate in vielerlei Hinsicht von Bedeutung. Die Modellelektroden auf Pt(111)-Basis, die in Kapitel 5 betrachtet werden, sind durch aufgedampfte Rutheniumschichten präpariert worden. Dabei kam es auf eine möglichst feine Verteilung des Materials an, wozu die Zusammenhänge zwischen Temperatur, Oberflächenstruktur und resultierender Inselgröße und -dichte wichtig waren. Ferner wurde dabei auch die Tendenz von aufgedampften Adatomen zur Anlagerung an prä-existente Stufenkanten beobachtet und ausgenutzt. Durch Ionenbeschuss bei niedrigen Temperaturen wurden künstlich Defekte geschaffen, die bei Raumtemperatur nicht ausheilen können. Auf diese Weise konnte eine feinere Verteilung des Rutheniums auf der Oberfläche erreicht werden, als dies durch reines Wachstum möglich wäre.

Es wurden ferner glatte Oberflächenlegierungen gebildet, ohne dabei hohe Temperaturen zu verwenden, die zu einer dauerhaften Verunreinigung des verwendeten Pt(111)-Kristalls mit Ruthenium hätten führen können. Hierfür war eine abgestimmte Kombination von Defekterzeugung, Aufdampfen von Material und Ausheilen der Oberfläche bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen notwendig.

Die strukturelle Stabilität unter Betriebsbedingungen ist ein ebenfalls wichtiger Aspekt bei Elektrokatalysatoren. Oberflächenumstrukturierungen durch Diffusion, vor allem unter Beteiligung von Adsorbaten unter elektrochemischen Bedingungen, sind in der Literatur für Platin und Gold beschrieben worden.<sup>[ALON90, VEL96, VEL98, VEL99]</sup> Auch dies wird eine der Fragestellungen in Kapitel 5 sein.

Der diskutierte Einfluss von CO auf das Wachstum von Pt auf Pt(111) spielt mit ziemlicher Sicherheit auch bei den Inselformen von Ru auf Pt(111) eine Rolle, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden. Es wurde hier definitiv nicht der Aufwand zur Optimierung der UHV-Verhältnisse betrieben, wie es nach den neuesten Erkenntnissen wohl nötig gewesen wäre. Vor dem Hintergrund der elektrokatalytischen Fragestellungen ist es allerdings für uns weniger bedeutsam, ob eine bestimmte Struktur nun unter Einfluss von Verunreinigungen aus dem Restgas entstanden ist oder nicht. Die Zuordnung der festgestellten Morphologie zur elektrokatalytischen Aktivität ist in jedem Fall gewährleistet. CO als präexistentes Adsorbat auf einer Pt-Ru-Modelloberfläche nach der Präparation ist ebenfalls als unkritisch anzusehen, da es unter den Testbedingungen sofort oxidiert, bzw. Teil der sich bei der Methanoloxidation aufbauenden CO-Population wird.

## 2.4 Gasphasenreaktionen als Modell?

### Experimentelle Vorteile

Viel leichter als elektrochemische Vorgänge lassen sich Reaktionen an Festkörperoberflächen im Ultrahochvakuum (UHV) studieren. Die Reaktanden werden dann aus der Gasphase zugeführt, und wohldefinierte Bedeckungen können durch geeignete Dosierungstechniken erzeugt werden. Die Oberfläche ist auch während der Reaktion, je nach UHV-Anlage, spektroskopischen Analysetechniken zugänglich, so dass Informationen über Bedeckung, Bindungsverhältnisse, räumliche Verteilung der Reaktanden, eventuelle Überstrukturen usw. *in situ* gewonnen werden können.<sup>[PEEB82, MONG98, LANDS99]</sup> Die in diesem Zusammenhang am häufigsten verwendete Methode ist die Temperaturprogrammierte Desorption (TPD),<sup>[TAYL33, MENZ75, HENZ94, YAT986]</sup> auch Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) genannt. Bei einer niedrigen Temperatur werden hier eine oder mehrere Molekülsorten auf der Probenoberfläche adsorbiert, und nachfolgend wird die Temperatur der Probe linear erhöht.

Dabei werden mit einem Massenspektrometer die Partialdrücke der interessierenden Moleküle aufgezeichnet. Handelt es sich dabei um Produkte einer Oberflächenreaktion, beispielsweise um  $\text{CO}_2$  nach Adsorption von  $\text{CO}$  und  $\text{O}$ , so spricht man auch von TPRS („temperature-programmed reaction spectroscopy“). Weil sich Festkörper im UHV so viel leichter präparieren und untersuchen lassen, gibt es hier auch das meiste Datenmaterial über das katalytische Verhalten.

### **Aussagekraft für elektrochemische Fragestellungen**

Nicht alle im UHV gewonnenen Ergebnisse lassen sich ohne weiteres auf elektrochemische Verhältnisse übertragen. Ein naheliegender Unterschied ist z.B. schlicht dieser: In elektrochemischer Umgebung ist die Elektrode nass. Etwas physikalischer ausgedrückt bedeutet dies, dass stets auch Wasser an der Oberfläche mit den Reaktanden koadsorbiert ist. Natürlich werden auch im UHV Experimente mit Koadsorption von Wasser durchgeführt,<sup>[OGA97, PIR97]</sup> jedoch sind die Verhältnisse auch dann nicht gleich, da z.B. unter thermischer Einwirkung desorbierendes Wasser nicht automatisch „nachgefüttert“ wird, wie das im Elektrolyten der Fall wäre. Ein noch wichtigerer Unterschied sind die Ladungsverhältnisse an einer Oberfläche im UHV im Vergleich zum elektrochemischen Fall: In letzterem hat man es im Allgemeinen mit einer geladenen Grenzschicht zu tun, je nach Potential. Auch hierdurch ändern sich natürlich die Bindungsverhältnisse sowohl innerhalb adsorbierter Moleküle wie auch zwischen Adsorbaten und Substrat.

### **Unterschiede im Falle der Methanoloxidation**

Im Falle der Methanoloxidation wurde in Abschnitt 2.1.2 bereits auf einen sehr grundsätzlichen Unterschied zwischen der Reaktion im UHV und der Elektrooxidation hingewiesen: Die Adsorptionsgeometrie des Methanols, welches im elektrochemischen Fall stets mit der OH-Gruppe in oberflächenabgewandter Richtung adsorbiert wird. Die Reaktionswege unterscheiden sich hierdurch in den beiden Fällen ebenfalls: Im UHV wird an Platin als wichtiges Zwischenprodukt nach der Abspaltung des ersten Wasserstoffes Methoxy ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) gebildet, welches wiederum bei der Elektrooxidation noch nicht nachgewiesen werden konnte. Außerdem wird für die Oxidation aus der Gasphase Sauerstoff schon für die Oxidation des Wasserstoffs benötigt, während dieser im elektrochemischen Fall erst zur Beseitigung der Zwischenprodukte nötig wird. Dort allerdings muss er erst durch Aufspaltung von Wasser geliefert werden.

### **Verwertbare Informationen**

Dennoch sind im UHV gewonnene Erkenntnisse über katalytische Mechanismen durch ihren Umfang und ihre Genauigkeit auch im Rahmen elektrochemischer Fragestellungen von hohem Wert. Denn vor allem prinzipielle Eigenschaften verschiedener Oberflächentypen im Hinblick auf ihre elektronische Wechselwirkung mit verschiedenen Adsorbaten lassen sich durchaus vom UHV auf die elektrochemische Umgebung übertragen. Dies gilt vor allem für Elementarreaktionen, die als Teilschritte in komplizierteren elektrochemischen Prozessen von Bedeutung sind. Auch das Verhalten geschlossener und geordneter Adsorbatschichten ist für deren Reaktivität von Bedeutung, weshalb im UHV gewonnene spektroskopische Daten in diesem Zusammenhang einen hohen Stellenwert haben können.

Daher wurden auch im Rahmen dieser Arbeit immer wieder Daten aus der Literatur z.B. zur Adsorption und Reaktion von Methanol,<sup>[GIBS90, WANG91, MAS96, ENDO99]</sup>  $\text{CO}$ ,<sup>[ENGE79, CAMP80, PFNÜR80, PEEB82, MICHA83, CHANG90, JAKU90, PED91, MATS93, LAUT94, MATS97, MORI97, SASA97, SCHIFF97, MONG98, CAO99, PED99]</sup> Sauerstoff,<sup>[MAD75, CAMP80, PARK89, PED91, MATS93, LAUT94, MATS97, MONG98, CAO99]</sup> Wasserstoff<sup>[PEEB82, LAUT94]</sup> usw. an verschiedenen Modelloberflächen im Vakuum zu Rate gezogen.

## 3 Experimentelle Methoden

### 3.1 Grundsätzliches

Zur Aufklärung elektrochemischer Prozesse bis hinunter zur atomaren Ebene ist ein erheblicher Aufwand notwendig. Wünschenswert wäre idealerweise eine direkte Beobachtung aller an der Oberfläche ablaufender Vorgänge unter Reaktionsbedingungen und gleichzeitig eine genaue Kenntnis der chemischen Zusammensetzung von Oberfläche und Adsorbaten sowie deren geometrischer Struktur. Das ist mit den heute zur Verfügung stehenden Methoden unmöglich, zwar gibt es für fast jede Fragestellung ein geeignetes Messverfahren, die dafür notwendigen Rahmenbedingungen schließen jedoch oft eine *in situ* Anwendung aus. Auch die Kombination mit anderen Messverfahren ist nicht immer selbstverständlich. Die präzisen Verfahren zur Oberflächenanalytik benötigen zum Beispiel in der Regel ein Ultrahochvakuum (UHV), was eine gleichzeitige Durchführung elektrochemischer Experimente logischerweise ausschließt. Ex-situ-Untersuchungen nach einzelnen Reaktionsschritten sind dagegen möglich, machen aber einen sauberen Transferweg der untersuchten Oberfläche von der Zelle in eine entsprechende UHV-Kammer notwendig. Außerdem muss sichergestellt sein, dass die Oberfläche nicht schon allein aufgrund der unterbrochenen Potentialkontrolle, sowie der sich ändernden Partialdrücke ( $\rightarrow$  Adsorptionsgleichgewichte) gewissen Änderungen unterworfen ist, welche die Aussagekraft der ex-situ-Daten vermindern.<sup>[STUVE95]</sup>

Ein vorhandener Transferweg kann dann insbesondere auch benutzt werden, um im Vakuum präparierte und genau analysierte Modellelektroden nachfolgend in einer angekoppelten Zelle auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin zu testen.

Für diese Arbeit bauten wir ein neues UHV-System mit angekoppelter elektrochemischer Zelle auf, welches Experimente der beschriebenen Art erlaubt. Erstmals wurden damit auch elektrochemische in-situ-FTIR-Studien an im UHV präparierten Modellelektroden möglich.

Ferner wurde eine andere, bereits vorhandene UHV-Kammer, die unter anderem die Möglichkeit tunneltroskopischer Untersuchungen bot, so umgerüstet, dass auch daran eine kleine elektrochemische Zelle unter sauberen Bedingungen gekoppelt werden konnte. Damit waren wir dann – auch dies erstmalig – in der Lage, hochpräzise tunneltroskopische Untersuchungen im UHV mit elektrochemischen Präparationen und Charakterisierungen zu kombinieren.

In den folgenden Abschnitten werden die in der Arbeit verwendeten experimentellen Methoden und die zugehörigen Geräte vorgestellt. Die bereits vorhandenen Apparate werden nur kurz skizziert, während die speziell entwickelten oder angepassten im Detail beschrieben werden.

### 3.2 Typen von Modelloberflächen

#### 3.2.1 Hochaktive Modellelektroden

Natürlich wäre es wünschenswert, alle Untersuchungen an solchen Elektrokatalysatoren durchzuführen, die den in der Praxis eingesetzten so ähnlich wie möglich sind, und die folglich auch eine hohe Aktivität aufweisen. In einer Reihe von Arbeiten sind daher auch die Struktur, die Zusammensetzung, und auch das Verhalten im Betrieb von verschiedenen Typen derartiger Elektrodentypen untersucht worden. Charakteristisch für hochaktive Elektroden ist vor allem eine sehr große effektive Oberfläche, die zu den hohen, auf die geometrische Fläche bezogenen erzielbaren Stromdichten führt. Dies wird durch eine poröse Grundstruktur erreicht, d.h. die Gesamtfläche ist auf viele kleine Untereinheiten verteilt anstatt auf einen



einigen glatten Körper. Man kann sich bildlich sowohl schwammartige Strukturen vorstellen wie auch eine Ansammlung von Nanopartikeln auf engstem Raum. Die Nanopartikel wiederum sind meist an ein elektrisch leitendes Trägermaterial gebunden, so z.B. kleine Kohlenstoffpartikel, es handelt sich dann um sogenannte „geträgerte Katalysatoren“ (engl. „supported catalysts“). Der Hintergrund hierfür liegt nicht zuletzt darin, ein möglichst großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen für die verwendeten teuren Edelmetalle zu erhalten, bei gleichzeitig hinreichend großporiger Gesamtstruktur der Elektroden für den Stofftransport.

Die Untersuchungsmöglichkeiten sind jedoch bei solchen Elektroden eingeschränkt, vor allem hat man natürlich die elektrokatalytischen Eigenschaften selbst bestimmt, z.B. anhand von Polarisationskurven,<sup>[OET96, VST97]</sup> Messung der Elektrodenpolarisation als Funktion der Zeit unter galvanostatischen Bedingungen,<sup>[HVST98]</sup> oder natürlich auch durch potentiodynamische Untersuchungen,<sup>[LOW78, RICH95, LIU98]</sup> also mittels zyklischer Voltametrie (siehe Abschnitt 3.3.3). Die von uns verwendete Methode der Strom-Zeit-Messung bei konstantem Potential wurde ebenfalls von einigen Autoren verwendet.<sup>[LOP95, CHU96]</sup> Zur genauen Kontrolle des Stofftransports, vor allem bei der Oxidation von CO und/oder H<sub>2</sub>, sind in diesem Zusammenhang Experimente mit rotierenden Elektroden besonders geeignet.<sup>[GAST951, SCHM991, SCHM992]</sup>

Auch on-line Massenspektrometrie (DEMS) zur Messung der potentialabhängigen Bildungsrate von End- und Zwischenprodukten ist bereits an technischen Elektroden durchgeführt worden.<sup>[WAS93]</sup>

Deutlich schwieriger ist hingegen eine genaue Charakterisierung derartiger Elektroden jenseits ihrer direkt messbaren katalytischen Eigenschaften. Zugänglich sind hier Daten wie Partikelgröße (TEM), Zusammensetzung und (Kristall-)Struktur einzelner Partikel (TEM, EDXS), sowie durchschnittliche Zusammensetzung der Gesamtelektrode (EDXS, XPS).<sup>[ARIC96, CHU96]</sup> Auch der für die katalytischen Eigenschaften nicht unbedeutende Oxidationszustand, beispielsweise von Ruthenium, kann mittels XPS bestimmt werden.<sup>[LIU00]</sup> Auf diese Weise lassen sich Messreihen zur Optimierung eines gegebenen Elektrodentyps realisieren, zum Beispiel was die Zusammensetzung und den Herstellungsprozess angeht.<sup>[ARIC96, CHU96]</sup> Mittels in-situ-FTIR<sup>[RICE00]</sup> (Kapitel 3.3.6) und NMR<sup>[TONG99, RICE00]</sup> sind außerdem die Bindungsverhältnisse und teilweise die elektronische Struktur an technischen Katalysatoroberflächen unter Betriebsbedingungen untersucht worden. Informationen zu den elektronischen Eigenschaften von geträgerten Pt-Ru-Katalysatoren sowie deren Adsorbaten sind auch mit in-situ-Röntgenabsorption (XAS) gewonnen worden.<sup>[MCBR95]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurden gegen Ende elektrochemisch hergestellte Koabscheidungen von Platin und Ruthenium analysiert, die abgesehen von einer höheren effektiven Oberfläche auch noch andere prinzipielle Unterschiede zu den anderen untersuchten Modellsystemen aufwiesen. Die gewonnenen Daten werden in Kapitel 6 näher betrachtet.

Das direkte Studium von hochaktiven Modellelektroden kann gewisse Erkenntnisse zu deren Eigenschaften liefern, eine weitere Optimierung dieser Systeme ist jedoch auf diesem Weg nur bedingt möglich, da hierfür drastischere Änderungen nötig sein könnten. Bildlich gesprochen findet man vielleicht den tiefsten Punkt in einem Tal, das noch viel tiefere Nachbartal mag aber durch zu hohe Berge unsichtbar sein. Von diesem Nachbartal müsste man zumindest wissen, dass es existiert, d.h. man muss eine gewisse Vorstellung von der grundsätzlichen Natur eventuell noch vorhandener Verbesserungspotentiale haben. Dafür sind sowohl ein genaueres Verständnis der Bindungsverhältnisse und Vorgänge an der Elektrodenoberfläche nötig, wie auch eine detailliertere Vorstellung von der lokalen Oberflächengeometrie, d.h. die Position der verschiedenen Adsorptionsplätze und auch der Reaktanden zueinander. Letzteres erfordert eine Abbildung von Details bis hinunter zur atomaren Skala, was nur mit Rastersondenmethoden möglich ist. Dafür aber sind raue Oberflächen nicht geeignet, da hier zwar prinzipiell auch z.B. STM-Bilder aufgezeichnet werden können,<sup>[ALON90]</sup> man aber mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließlich Artefakte erhält (siehe Kapitel 3.5.1).

### 3.2.2 Einkristalline Modellelektroden

Will man die Einflüsse von Oberflächenstrukturen auf die Aktivität von Elektrokatalysatoren studieren, so kommt man um die Verwendung von leider sehr teuren einkristallinen Modellelektroden nicht umhin. Denn nur auf diesen lässt sich die Struktur selber überhaupt erfassen, z.B. wie in den früheren Zeiten der Oberflächenanalytik mit Elektronenbeugung (siehe Kapitel 3.5.3) oder Elektronenmikroskopie, bzw. heutzutage zusätzlich und bis hinunter zu atomaren Skalen im Ortsraum mit Rastersondenverfahren, allen voran dem Rastertunnelmikroskop (siehe Kapitel 3.5.1). Die Fragestellungen im Zusammenhang mit Einkristallflächen sind vielfältig, zum Teil laufen sie schlicht auf die oberflächenstrukturellen Aspekte der Elektrokatalyse hinaus, die in Kapitel 2.2.2 eingehend diskutiert wurden. Hinzu kommen die für glatte Flächen leichtere quantitative Auswertung oberflächenspektroskopischer Daten und die leichte Überprüfbarkeit der Sauberkeit.

Ein großer Nachteil beim praktischen Umgang mit einkristallinem Material ist dessen große Empfindlichkeit. In der Regel ist eine Fläche herstellerseitig orientiert, diese muss dann wie ein rohes Ei behandelt werden und sollte möglichst frei von Verunreinigungen oder gar mechanischen Beschädigungen sein. Da Einkristalle naturgemäß kristallin durchorientiert sind, können bei mechanischer Beanspruchung leicht ganze Netzebenenscharen großflächig gegeneinander abgleiten. Eine Bearbeitung mit normalen Werkzeugen sollte daher vermieden werden, für eventuelle Halterungen nötige Schnitte oder Einkerbungen müssen durch Funkenerosion erfolgen. Unter bestimmten Umständen können Punktschweißungen an den nicht verwendeten Kristallflächen vorgenommen werden, jedoch sind hier aufgrund der mechanischen Empfindlichkeit besondere technische Vorrichtungen notwendig.<sup>[YAT<sup>984</sup>]</sup> Für die experimentelle Handhabung müssen daher spezielle Halterungen konstruiert werden, die sowohl einen guten elektrischen Kontakt zur Probe wie auch eine gute mechanische Stabilität und Handhabbarkeit in allen experimentellen Situationen gewährleisten. Die von uns konzipierte und realisierte Lösung dieses Problems wird in Kapitel 3.3.8 näher erläutert.

Eine elegante und verhältnismäßig einfache Art zur Herstellung kleiner Platineinkristalle geht auf Clavilier<sup>[CLAV<sup>801</sup>]</sup> zurück, und soll hier ebenfalls kurz erwähnt werden: Man bringt das Ende eines (hochreinen) polykristallinen Platindrahtes mit einer Flamme zum Schmelzen. Es bildet sich eine kleine Kugel. Diese ist nun, bei geeigneter Vorgehensweise, einkristallin. Mit Hilfe eines Röntgengoniometers kann dann die gewünschte Kristallfläche durch Schleifen und Polieren herauspräpariert werden. Solche Einkristalle werden freundlicherweise direkt mit Halterung geliefert: Der Draht, dem sie entsprungen sind, ist ja immer noch daran. Leider sind die so erhaltenen Flächen nur etwa 3 mm im Durchmesser, was den Einsatzbereich dieses Probenotyps etwas einschränkt. Im Rahmen der in Kapitel 3.7 vorgestellten Messreihe zu Jodsichten auf Pt(111) kam allerdings ein solcher Kristall zum Einsatz, hergestellt am Institut für Physikalische Chemie der Universität Alicante. .

Die Reinigung von Einkristallen nach dem Einbau in die jeweilige Halterung muss verständlicherweise sehr vorsichtig, aber dennoch gründlich erfolgen, eine häufige zu harte Behandlung wiederum (z.B. mit Königswasser) kann die polierte Experimentierfläche auf die Dauer aufrauen. Auch hier ist also höchste Sorgfalt nötig.

Die Präparation vor dem eigentlichen Experiment ist im Grunde eine Wissenschaft für sich und geht auf die Erfahrungen vieler Experimentatoren zurück. Man benötigt u.a. recht hohe Temperaturen zur Beseitigung von Kontaminationen und strukturellen Defekten, diese allein reichen aber nicht aus. Näheres dazu in Kapitel 2.4.

### 3.2.3 Polykristalline Elektroden

Unter polykristallinen Elektroden versteht man zunächst einfach solche, die keine durchgehende Kristallorientierung aufweisen. Dies können im einfachsten Fall Bleche, Drähte, oder auch andere Metallstücke in Form z.B. von zylindrischen kleinen Plättchen sein.

Der ganz enorme Vorteil polykristalliner Modellelektroden: Sie sind im Vergleich zu Einkristallen preiswert in der Anschaffung und können mit normalen Metallbearbeitungswerkzeugen in eine dem jeweiligen Experiment optimal angepasste Form gebracht werden, ohne um die Zerstörung der kristallinen Struktur durch mechanische Belastungen bangen zu müssen. Braucht man elektrische Kontakte oder Aufhängungen, so können diese direkt an die Probe punktgeschweißt werden, sofern diese aus dem gleichen Material bestehen, bzw. diese Verbindungsstellen während des Experiments keinen Kontakt mit dem Elektrolyten haben.

Harte Reinigungsprozeduren mit stark ätzenden Säuren und Basen z.B. zur Beseitigung von Fremdmetallen von der Verarbeitung oder vom Punktschweißen können ebenfalls bedenkenlos angewandt werden. Polykristallines Platin kann man durch Flammentempnern und zyklische Voltametrie\* reinigen, wobei auch Potentiale erlaubt sind, welche die glatte Struktur einer Einkristallfläche zerstören würden. Die wahre Oberfläche von Platin kann man leicht anhand eines zyklischen Voltamogramms (siehe Kapitel 3.3.3) im Basiselektrolyten durch Ladungsintegration messen.<sup>[LOW78]</sup>

Die elektrokatalytischen Eigenschaften polykristalliner Proben können zwar näherungsweise als Superposition derjenigen einkristalliner Elektrodenflächen angesehen werden, jedoch gibt es auch einige Strukturen, die auf keiner Einkristallfläche vorkommen. Dies betrifft vor allem die Grenzbereiche der kleinen Facetten, aus denen die polykristalline Oberfläche zusammengesetzt ist. Hier kann es Konstellationen geben, die sich überhaupt nicht periodisch in der Fläche fortsetzen lassen. Als Modell für technische Katalysatoren eignen sich polykristalline Elektroden daher nur bedingt: die dort häufig verwendeten Nanopartikel sind kleine Kristallite, deren Facetten meist niedrig indizierte Kristallflächen sind. Diese Facetten können statistisch durchaus anders verteilt sein als bei polykristallinem Material, durch den Herstellungsvorgang kann man sogar gezielt den Anteil bestimmter Kristallflächen erhöhen.

An polykristallinen Modellelektroden können sich allerdings Phänomene studieren lassen, die für das Material selbst aufgrund seiner chemischen und elektronischen Eigenschaften typisch sind, unabhängig von speziellen Kristallflächenorientierungen oder Oberflächenmorphologien.

Die im folgenden Abschnitt betrachteten Legierungen sind meistens auch polykristallines Material, hier ist die mögliche Diskrepanz zwischen der Struktur technischer Elektroden und der des jeweiligen Modellsystems oft gar nicht vermeidbar: Nur in Ausnahmefällen lassen sich Legierungen auch einkristallin herstellen.

### 3.2.4 Legierungen

Der einfachste vorstellbare bimetallische Elektrokatalysator ist eine Legierung, genauer gesagt deren Oberfläche. In der Tat bestehen die katalytisch aktiven Bereiche Elektroden in Brennstoffzellenanwendungen meist aus kleinen Metallpartikeln, die sich aus den jeweiligen Metallen (meistens Pt und Ru) im gewünschten Verhältnis zusammensetzen. Im Labor sind in sehr vielen Arbeiten die elektrochemischen Eigenschaften von Legierungsoberflächen untersucht worden, so z.B. Pt-Ru<sup>[BIND721, IWA90, GAST932, GAST941, GAST942, GAST943, GAST953, JARVI98, ROSS951, ROSS98, IWA00, LIU00]</sup> und Pt-Sn,<sup>[HAN91, GAST952, GAST96, WANG96, JARVI98, ROSS98]</sup> beide Katalysatortypen wurden in der Einleitung bereits kurz charakterisiert.

---

\* Potentialgrenzen kathodisch bis zur Wasserstoffentwicklung und anodisch bis zur Sauerstoffentwicklung

Bei Messungen an Legierungen ist stets zu bedenken, dass die Stöchiometrie an der Oberfläche durchaus eine andere sein kann als im Probenvolumen. Gründe hierfür sind z.B. Segregationstendenzen oder auch unterschiedliche Stabilität der jeweiligen Metalle unter elektrochemischen Bedingungen. Besonders stark macht sich der letzte Aspekt z.B. bei Pt-Sn-Legierungen bemerkbar, da bereits bei 500 mV Zinn in Lösung gehen kann. Pt<sub>3</sub>Sn-Legierungen hingegen sind stabil, insbesondere gibt es auch Zinn in der dem Elektrolyten zugewandten ersten Monolage, unabhängig von der jeweiligen Präparation. Andere Legierungen hingegen zeigen eine starke Anreicherung von Platin an der Oberfläche. So besteht die erste Lage von sauberen, ausgeheilten Pt<sub>3</sub>Ti-, Pt<sub>3</sub>Co- und Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>-Legierungen praktisch *ausschließlich* aus Platin.<sup>[ROSS98]</sup> Diese Verbindungen zeigen zwar aufgrund elektronischer Effekte eine gegenüber reinem Platin verminderte Bindungsenergie von adsorbiertem CO, die jeweils beigemischten Metalle nehmen aber nicht als Bindungspartner am eigentlichen katalytischen Geschehen teil.

Das Verhalten bei der Oxidation von CO unter elektrochemischen Bedingungen ist hingegen nicht deutlich anders als bei Platin, was die wichtige Rolle des bifunktionalen Mechanismus bei den beispielsweise für Pt-Ru und Pt-Sn gefundenen Aktivitätsverbesserungen unterstreicht.

Pt-Ru-Legierungen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, zeigen ebenfalls eine starke Tendenz zur Anreicherung von Platin in der obersten Lage bei thermischer Behandlung, wie eine kombinierte AES/LEIS-Studie zeigte.<sup>[GAST931]</sup> Auch elektrochemische Vorbehandlungen, wie z.B. zyklische Voltametrie, sofern die Grenzen in den Reduktions- oder Oxidationsbereich hineinreichen, können zu unvorhersehbaren Umstrukturierungen der Oberfläche führen.<sup>[BIND721, MCNIC77, BED81]</sup> Zur systematischen Studie der elektrokatalytischen Eigenschaften dieses Modellelektrodentyps ist somit eine Präparationsprozedur unabdingbar, die innerhalb einer Messreihe für jede Legierung ein wohldefiniertes stöchiometrisches Verhältnis der Konstituenten an der Oberfläche herstellt. Günstigstenfalls sollte dies dem Verhältnis im Probenvolumen entsprechen, so dass nach entsprechenden Rezepten auch ohne eine oberflächensensitive Analysemöglichkeit die jeweiligen Präparationen durchgeführt werden können. Bei Pt-Ru-Legierungen kann ein Pt/Ru-Verhältnis wie im Volumen durch Ionenbeschuss einer gereinigten Probe bei Raumtemperatur hergestellt werden, da die Abtragungsraten für beide Metalle etwa gleich sind.<sup>[GAST931]</sup> Dies geht allerdings mit einer Aufrauung der Oberfläche einher.

### **3.3 Elektrochemische in-situ-Methoden**

#### **3.3.1 Kurze Vorbemerkung**

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungsmethoden werden bereits seit Jahrzehnten in der Elektrochemie verwendet, und stellen damit keine echten Neuerungen innerhalb dieser Arbeit dar, die ausführlich beschrieben werden müssten. Die Erweiterung der Arbeit um die folgenden Abschnitte hat hauptsächlich den Grund, dass sie an einer elektrotechnischen Fakultät eingereicht wird, wo zwar Reaktionen an Oberflächen durchaus geläufig sind, die Techniken der Elektrochemie und die Art der damit erhaltenen Daten hingegen nicht. Da ein großer Teil der in der Arbeit gezeigten Daten mit elektrochemischen Analyseverfahren gewonnen wurde, soll dieses Kapitel helfen, die in späteren Teilen vorgestellten Daten und Kurven in ihrer Bedeutung einordnen zu können. Vor diesem Hintergrund sind die Darstellungen in den folgenden Abschnitten stark gestrafft und auf einige Kernaspekte beschränkt.

### 3.3.2 Potentiostat und Referenzelektrode

Der Potentiostat ist das wichtigste Gerät in jedem elektrochemischen Experiment, da er an der jeweils untersuchten Oberfläche eindeutige Verhältnisse gegenüber dem jeweiligen Elektrolyten herstellt. Die genauen Grundlagen hierzu sind in gängigen Lehrbüchern <sup>[HVST98]</sup> ausführlich beschrieben und sollen daher an dieser Stelle nur in wesentlichen Punkten wiedergegeben werden.

Das Problem ist, dass man bei Untersuchung der elektrochemischen Prozesse an Elektroden gerne die energetischen Verhältnisse kennen bzw. vorgeben würde. Leider sind die Potentialdifferenzen für Elektronen und Ionen prinzipiell nur zwischen zwei Elektroden messbar, und nicht zwischen Elektrode und Elektrolyt, was man sich eigentlich wünschen würde. Man ist jedoch in der Lage, das Potential einer Elektrode gegenüber der Lösung in wohldefinierter Weise zu reproduzieren, um so einen Bezugspunkt zu erhalten. Dies geht an einer Elektrode, durch welche kein Nettostrom fließt und an der gleichzeitig eine Gleichgewichtsreaktion mit hoher Austauschstromdichte stattfindet. Ein klassisches Beispiel ist die Wasserstoffelektrode:

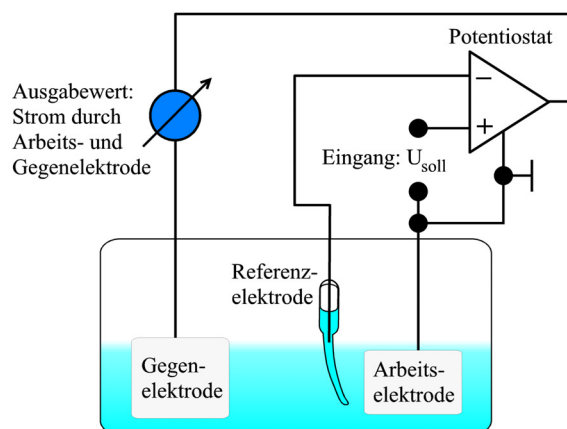


Klare Verhältnisse kann man hier herstellen, indem man beispielsweise an einem platinieren\* Platindraht Wasserstoff mit einem definierten Partialdruck im Elektrolyten bereitstellt. Man erhält so eine Referenzelektrode, gegenüber der sich die Potentiale anderer Elektroden eindeutig messen und auch definieren lassen.

Ein Potentiostat hat jetzt die Aufgabe, das Potential einer beliebigen Arbeitselektrode gegenüber einer solchen Referenzelektrode auf einen festen Sollwert zu bringen. Dies geschieht über eine dritte Elektrode in der Zelle, die Gegenelektrode.

Der Strom in von dieser Gegenelektrode zur Arbeitselektrode wird über den Potentiostaten so gesteuert, dass das existierende Potential der stromführenden Arbeitselektrode gegenüber der stromlosen Referenzelektrode – die Istspannung – einer vorgegebenen Sollspannung folgt und unabhängig von elektrochemischen Vorgängen auf seinem Augenblickswert konstant gehalten wird. In nebenstehender Abbildung ist die Potentiostatschaltung schematisch dargestellt:

Im einfachsten Fall ist ein Potentiostat schlicht ein gegengekoppelter Differenzverstärker, wodurch die Regelprozesse sehr schnell ablaufen können und damit im Normalbetrieb an der Arbeitselektrode zu jedem Zeitpunkt definierte Verhältnisse herrschen – so wie die Rückkopplungsbeschaltung bei Operationsverstärkern meist zum Verschwinden der Spannungsdifferenz zwischen dessen beiden Eingängen führt.



**Abbildung 3-1:**

**Funktionsprinzip eines Potentiostaten. Von außen vorgegeben wird die Sollspannung, die zwischen Arbeitselektrode und stromloser Referenzelektrode eingeregelt wird. Ausgabewert ist der hierfür nötige Strom durch die Arbeitselektrode**

\* Die zusätzliche elektrochemische Platinbeschichtung des Drahtes ist notwendig, um dessen effektive Oberfläche zu vergrößern.

Der Potentiostat ist seit seiner Erfindung in den 1950er Jahren <sup>[VST55]</sup> das wichtigste Instrument der Elektrochemie, und spielt auch die zentrale Rolle bei den beiden in den folgenden Abschnitten vorgestellten Untersuchungsmethoden.

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit die folgenden zwei Modelle verwendet:

*Jaissle 1001 T-NC* und *Topometrix DM1000*

Bei der in Abbildung 3-1 eingezeichneten Referenzelektrode handelt es sich um eine reversible Wasserstoffelektrode nach Will, <sup>[WILL86]</sup> die aus einem platinieren Platindraht in einer kleinen Glaskapillare besteht. Letztere ist ebenfalls mit Elektrolyt gefüllt, und vor dem Einsatz wird an dem Draht durch Elektrolyse ein Wasserstoffbläschen entwickelt. Der Wasserstoff bleibt in der Kapillare gefangen, und hält so im stromlosen Fall das Potential einer Wasserstoffelektrode über viele Stunden aufrecht. Dieser Typ von Referenzelektrode wurde in allen in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten verwendet.

Abschließend sollte bemerkt werden, dass die Referenzelektrode möglichst dicht an der Arbeitselektrode angebracht sein sollte, da ansonsten bei höheren Strömen Ohmsche Spannungsabfälle innerhalb des Elektrolyten zu einer Verfälschung des vom Potentiostaten abgetasteten Istpotentials führen.

### 3.3.3 Zyklische Voltametrie

#### Prinzip

Ein zyklisches Voltamogramm stellt gewissermaßen die Kennlinie einer untersuchten Elektrode in der jeweiligen elektrochemischen Umgebung dar. Das Prinzip ist leicht zu umreißen: das Potential der Arbeitselektrode wird von einem Potentiostaten linear von einem Start zu einem Endpunkt gefahren und wieder zurück. Gegen eine Zeitachse aufgetragen beschreibt damit das Potential eine Dreiecksfunktion.

Dabei sind zwei grundsätzliche Fälle zu unterscheiden. Im ersten Fall ist die Probe in einem reinen Basiselektrolyten, z.B. 0,1 M HClO<sub>4</sub>. Die Probe sei als Platin angenommen.

Es gibt dann zu jedem Potential eine definierte Belegung mit Wasserstoff auf der einen und Sauerstoff bzw. Wasserfragmenten auf der anderen Seite. Beim Auf- und Abbau dieser Belegungen werden Elektronen aus der Elektrode auf Adsorbate bzw. Bindungen mit diesen übertragen und umgekehrt. Bei Veränderungen des Potentials fließen folglich Ströme, und zwar proportional zur Geschwindigkeit, mit der das Potential verändert wird. Dieses Verhalten ist analog zu dem eines Kondensators, weshalb diese Art von Strömen auch als pseudokapazitive Ströme bezeichnet werden. Echte kapazitive Ströme durch Umladung der elektrochemischen Doppelschicht sind ebenfalls vorhanden, werden jedoch meist von anderen Effekten überdeckt.

Dieser Typ von zyklischem Voltamogramm, der nur Änderungen in der Deckschicht anzeigt, wird auch als „Deckschichtdiagramm“ bezeichnet. Das typische Deckschichtdiagramm für polykristallines Platin in 0,1 M HClO<sub>4</sub> ist in Abbildung 3-2 dargestellt. Die in den verschiedenen Potentialbereichen für den Strom verantwortlichen Prozesse sind dort ebenfalls eingetragen.

Man sollte erwähnen, dass für das Zustandekommen eines stationären zyklischen Voltamogramms die Potentialgrenzen nicht unwichtig sind. Wenn man bis knapp an die Wasserstoffentwicklung in negative und bis knapp an die Sauerstoffentwicklung in positive Richtung fährt, wie in unserem Beispiel geschehen, werden durch die ständig wechselnden Potentiale und Belegungen die Oberfläche von eventuell vorher vorhandenen Verunreinigung befreit, so dass die Methode zumindest im Falle polykristalliner Proben auch zur Präparation verwendet werden kann.

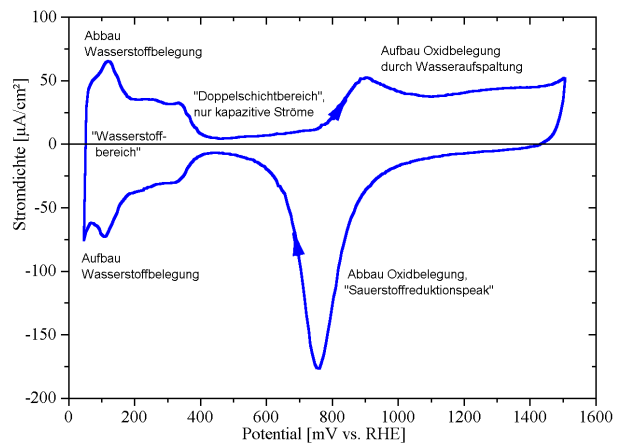
### Bestimmung der „wahren Oberfläche“ durch zyklische Voltammetrie

Für die Praxis von besonderer Bedeutung ist der sogenannte „Wasserstoffbereich“. Kurz vor Beginn der Wasserstoffentwicklung ist jedes Platinatom mit einem Wasserstoffatom belegt, wofür beim kathodischen Potentialdurchlauf je ein Elektron verbraucht wurde.

Diese Information kann verwendet werden, um die wahre Oberfläche von Elektroden zu bestimmen,<sup>[LOW78]</sup> die bei rauen Oberflächen erheblich über der geometrischen liegen kann.

Hierfür muss dann schlicht über den Strom im Wasserstoffbereich des zyklischen Voltammogramms (abzüglich eines rein kapazitiven Anteils) integriert und durch zwei geteilt werden.\* Da das Voltammogramm keine Auftragung gegen die Zeit ist, muss der durch Integration erhaltene Wert außerdem noch durch die Durchlaufgeschwindigkeit dividiert werden, um die Ladung zu erhalten.

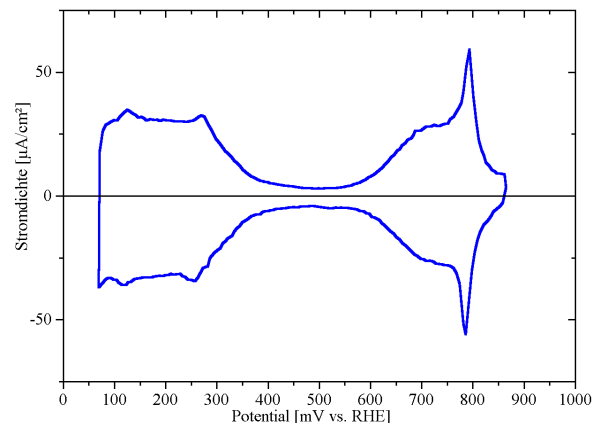
Um diese dann in die gesuchte Fläche umzurechnen, dividiert man entsprechend durch  $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Dieser Wert ist das Produkt der Elementarladung mit der Flächendichte der Atome bei polykristallinem Platin ( $1,3 \cdot 10^{15}$  Atome/ $\text{cm}^2$ ).



**Abbildung 3-2: Zyklisches Voltammogramm einer polykristallinen Platinelektrode in 0,1 M HClO<sub>4</sub>, Potentialdurchlauf mit 50 mV/sec. Die in den verschiedenen Potentialbereichen ablaufenden Prozesse sind kurz bezeichnet.**

### Spezialfall: Einkristalle

Bei Einkristallen ist diese Situation seltenerweise etwas schwieriger. Abbildung 3-3 zeigt das für diese Arbeit besonders wichtige zyklische Voltammogramm einer Pt(111)-Fläche. Man sieht links wieder den Wasserstoffbereich wie bei polykristallinem Platin, die hieran durch Ladungsintegration bestimmte Anzahl beteiligter Atome ist interessanterweise jedoch stets kleiner als der tatsächliche Wert (den man bei glatten Einkristallen anhand der Packungsdichte und der geometrischen Fläche leicht berechnen kann). Bei etwa 800 mV ist bei Pt(111) in HClO<sub>4</sub> stets der typische sogenannte Schmetterlingspeak zu sehen, dessen Ursache noch Gegenstand laufender Untersuchungen ist.



**Abbildung 3-3: Zyklisches Voltammogramm einer Pt(111)-Probe in 0,1 M HClO<sub>4</sub>, Durchlaufgeschwindigkeit 50 mV/sec.**

Vorhandensein und Ausprägung dieses speziellen Merkmals dienen als Indikator für die Ausrichtungsgüte des verwendeten Einkristalls. Ein Richtwert besagt, dass genügend Terrassen mit mindestens 10 nm Breite vorhanden sein müssen, um einen erkennbaren Schmetterlingspeak im Voltammogramm zu erzeugen.

\* Es reicht natürlich prinzipiell die Integration über den anodischen bzw. den kathodischen Durchlauf, wenn allerdings durch überlagerte Ströme das Voltammogramm etwas schräg ist, kann man durch das genannte Verfahren eine Kompensation erreichen

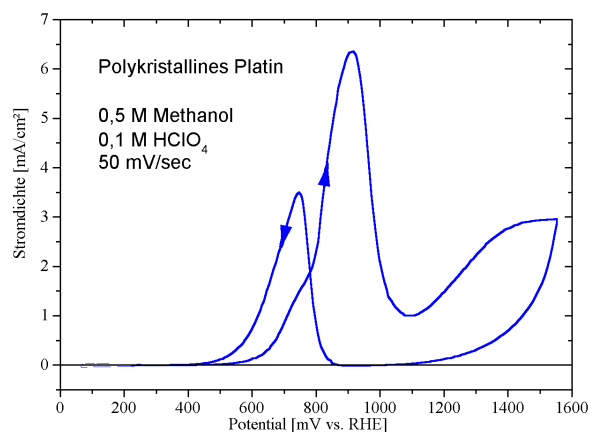
Vor allem aber muss der Kristall natürlich gut präpariert und sauber sein, auch hierfür ist diese Besonderheit des Deckschichtdiagramms eine verlässliche Kontrolle.

### Zyklische Voltametrie bei Anwesenheit reaktiver Spezies

Ein anderer Fall liegt vor, wenn an der Elektrode ein kontinuierlicher Stoffumsatz, beispielsweise durch die Oxidation von Wasserstoff, stattfindet. Die resultierenden Ströme hängen ebenfalls stark vom Potential ab, was auf der einen Seite mit der direkten Abhängigkeit der Reaktionsrate vom Potential über dessen Einfluss auf die energetischen Verhältnisse ( $\rightarrow$  Butler-Volmer-Gleichung <sup>[HVST98]</sup>), und auf der anderen Seite mit der potential- und vorgeschichteabhängigen Adsorbat-Belegung der jeweiligen Elektrode zu tun hat. Denn die meisten Reaktionen sind an eine Adsorption der Reaktanden gekoppelt, die dann u.U. eine eventuelle Vorbelegung mit anderen Spezies erst verdrängen müssen.

Wichtig ist, dass diese Ströme, sofern Transportprozesse vernachlässigt werden können, in erster Linie unabhängig von der Potentialdurchlaufgeschwindigkeit sind, und damit leicht von den reinen pseudokapazitiven Deckschichtströmen zu unterscheiden. Insbesondere fallen diese Ströme bei einem Anhalten des Potentialdurchlaufs im Gegensatz zu den Deckschichtströmen nicht sofort auf Null.

Schon im Hinblick auf die Fragestellungen in dieser Arbeit ist als Beispiel in Abbildung 3-4 das zyklische Voltamogramm von polykristallinem Platin in methanolhaltiger Lösung gezeigt. Wie man sieht, ist die Form des zyklischen Voltamogramms hier auch um einiges komplexer. Der für die Anwendung in Brennstoffzellen interessante niedrige Potentialbereich wurde bereits in der Einleitung im Abschnitt 2.1.2 und für Pt-Ru-Elektroden in 2.1.3 diskutiert. Was jetzt aber bei den höheren Potentialen auffällt, ist einmal die Abnahme des Stroms oberhalb von 900 mV, dann aber vor allem auf dem Rückweg die hystereseeartige Verschiebung der Oxidationswelle hin zu niedrigeren Potentialen.



**Abbildung 3-4: Zyklisches Voltamogramm einer polykristallinen Platinoberfläche in 0,5 M Methanol, 0,1 M HClO<sub>4</sub>. Durchlaufgeschwindigkeit 50 mV/sec.**

Diese Oxidationswelle im kathodischen Durchlauf setzt erst unterhalb des Potentials wieder ein, bei welchem die Belegung des Platins mit Oxiden (bzw. OH) wieder reduziert wird (vgl. Abbildung 3-2). Ferner wird auch ein Einfluss der potentialabhängigen Adsorptionsgeometrie des Wassers angenommen. <sup>[IWA97]</sup>

In jedem Fall sind die zyklischen Voltamogramme bei Anwesenheit reaktiver Spezies nicht nur typisch für das jeweilige Elektrodenmaterial, sondern vor allem auch für die spezielle Reaktion und es lassen sich ihnen eine ganze Reihe von Parametern entnehmen, die für das tiefere Verständnis der Reaktionsabläufe durchaus nützlich sind.

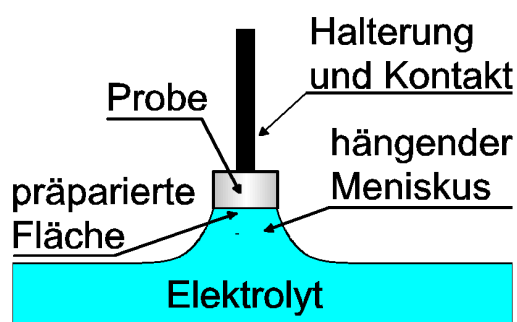
Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sich auch bei sehr langsamen Potentialdurchläufen in der Regel keine stationären Zustände einstellen. Die bei den einzelnen Potentialen erreichten Oxidationsströme fallen in der Regel nach einem Anhalten des Potentials mehr oder weniger schnell ab. Die hieraus resultierenden Stromdichte-Zeit-Kurven werden in Abschnitt 3.3.5 noch näher erläutert.



### 3.3.4 Meniskusanordnung

Bei der Arbeit mit speziell präparierten Modellelektroden wie Einkristallen, aber auch im UHV präparierten Legierungen etc. will man natürlich elektrochemische Charakterisierungen auf diese Flächen beschränken.

Nur diese sollten also Kontakt mit dem Elektrolyten haben und so zu den jeweils gemessenen Strömen beitragen. Eine gängige Methode, dies zu realisieren, ist der sogenannte „hängende Meniskus“. Die Probe, meist von zylindrischer Form, befindet sich dabei über dem Elektrolyten, mit der zu untersuchenden Seite diesem zugewandt. Diese wird dann in Kontakt mit der Flüssigkeitsoberfläche gebracht und nachfolgend die Probe so weit nach oben gezogen, dass durch die Oberflächenspannung eine kleine Elektrolytsäule zwischen der zu untersuchenden Probenfläche und der Flüssigkeit in der Zelle entsteht (siehe Abbildung 3-5).



**Abbildung 3-5: Prinzip des „hängenden Meniskus“ zur Begrenzung des Elektrolytkontaktes auf den wohldefinierten und präparierten Probenbereich.**

Die Seitenflächen der Probe sollten außerdem glatt poliert sein, so dass sich hier kein Flüssigkeitsfilm aufbauen kann, der zu störenden parasitären Strömen führen würde. Solche wirken sich üblicherweise in der folgenden Art aus: Die Bereiche, die nur durch eine sehr dünne Elektrolytbrücke an die Zelle gekoppelt sind, aber insgesamt eine hohe Gesamtfläche ausmachen können, fügen dem Voltamogramm eine ohmsche Komponente hinzu, welche eine deutliche Schieflage und auch eine Verzerrung verursachen. Das Voltamogramm scheint dann von links nach rechts anzusteigen, als ob eine Gerade mit Mittelpunkt im Doppelschichtbereich dazu addiert worden wäre.

### 3.3.5 Stromdichte-Zeit-Kurven

Eine einfache Möglichkeit, die elektrokatalytische Aktivität von Proben für eine bestimmte Reaktion zu messen, ist die Aufzeichnung des Stromes unter Reaktionsbedingungen als Funktion der Zeit, und zwar bei festem Potential. Zur Vergleichbarkeit verschiedener Experimente sollte dieses Potential entweder durch einen Sprung oder eine lineare Annäherung von einem anderen ebenfalls klar definierten Startpotential erreicht werden.

Die Grundidee hinter derartigen Kurven ist die Beobachtung der Antwort des jeweils untersuchten Systems auf eine Änderung eines wichtigen experimentellen Parameters – eben des elektrochemischen Potentials. Der Potentialwechsel erfolgt in den in dieser Arbeit gezeigten Kurven stets von einem niedrigeren Potential, bei dem die Reaktion (z.B. Oxidation von Methanol) noch nicht oder nur sehr langsam vonstatten geht, hin zu einem höheren, bei dem sie einsetzt bzw. deutlich schneller abläuft.

Die aufgezeichneten Ströme, die auf fortwährende Redoxreaktionen an der Elektrodenoberfläche zurückgehen, fallen im Allgemeinen mit der Zeit ab. Ein sehr einfacher Grund hierfür kann, bei geringen Konzentrationen der reagierenden Spezies, deren Verarmung in der Nähe der Elektrode sein. Dieser Fall ist aber in den für diese Arbeit durchgeführten Experimenten ausgeschlossen, da stets hinreichend hohe Elektrolytkonzentrationen gewählt wurden.

Nach einem schnellen Potentialwechsel hat man zusätzlich zum potentialabhängigen Redox-Strom noch eine kapazitive oder auch pseudokapazitive (siehe Abschnitt 3.3.3) Komponente überlagert.

Diese klingt jedoch innerhalb der ersten Sekunden nach Erreichen des Arbeitspotentials ab, und wird daher in den in dieser Arbeit gezeigten Stromdichte-Zeit-Kurven nicht mit einge-

zeichnet - in den meisten Experimenten wurde dieser Anteil sogar minimal gehalten, indem statt einem harten Sprung die Einstellung des Potentials langsam vorgenommen wurde, sozusagen wie in einem Teil eines zyklischen Voltammogramms.

Im Falle der Methanoloxidation hingegen hat man es meistens mit einer Vergiftung der Oberfläche, beispielsweise durch Oxidationsfragmente wie CO (siehe Kapitel 2), zu tun. Um derartige Prozesse geht es, wie bereits mehrfach betont, in den Untersuchungen in dieser Arbeit, und die genaue Form der Stromdichte-Zeit-Kurven liefert hier z.T. Rückschlüsse auf die jeweiligen Ursachen für den beobachteten Stromabfall.

In einigen speziellen Fällen kann der Strom auch zuerst ansteigen und dann erst langsam wieder absinken, ein Verhalten, welches beispielsweise bei der Oxidation von Ameisensäure beobachtet wurde.<sup>[GAST943]</sup> Dieses wird dann darauf zurückgeführt, dass bereits bei sehr niedrigen Potentialen (75 mV) eine Belegung mit CO entsteht, die nach Erreichen des anodischen Arbeitspotentials nur langsam wieder abgebaut wird und was dann durch Freiwerden von Adsorptionsplätzen vor allem auch für OH an Rutheniumatomen zu einem Anstieg des Stromes führt.

Eine ganz zentraler Punkt ist natürlich, ob ein bei festem Potential beobachteter Stromabfall überhaupt ein Ende hat, ob es also etwas wie einen stationären Strom gibt. Diese Frage, ebenso wie die, mit welcher Gesetzmäßigkeit dieser Stromabfall vonstatten geht, wird in dieser Arbeit beantwortet werden.

Die Aufzeichnung des zeitlichen Stromverlaufs geschah in unseren Experimenten gleichzeitig mit einem Schreiber zur direkten Kontrolle und einem Computer mit A-D-Wandlereingang (siehe Kapitel 3.3.7). Die Umrechnung von Strom in Stromdichte erfolgte entweder, falls messbar oder bekannt, anhand der wahren Probenoberfläche, ansonsten wurde die geometrische Oberfläche verwendet.

### 3.3.6 FTIR

Zur in situ Beobachtung von Zwischenprodukten und Bindungsverhältnissen an Elektrodenoberflächen ist vor allem die FTIR-Spektroskopie geeignet (Fourier Transformations Infra Rot-Spektroskopie). Anhand charakteristischer Schwingungsbanden lassen sich adsorbierte Reaktanden, sowie Zwischen- und Endprodukte klassifizieren und zum großen Teil auch identifizieren. Erkennungsmerkmal sind hier die Bindungsverhältnisse sowohl innerhalb der Moleküle wie auch zwischen Adsorbat und Oberfläche. Diese Technik ist mittlerweile zu einer Standardmethode auch in der Elektrochemie geworden, und ist auch in diesem Zusammenhang in der Literatur<sup>[IWA87, IWA90, IWA97, HVST98]</sup> ausführlich beschrieben.

Um FTIR-Untersuchungen in elektrochemischer Umgebung durchführen zu können, benötigt man eine sogenannte Dünnschichtzelle, in welcher die zu untersuchende Elektrode gegen ein Fenster gedrückt wird. Hierdurch wird die starke Absorption von Infrarotstrahlen in Wasser so minimiert, dass eine Nettoinformation über die Oberfläche selbst durch Subtraktion von Referenzspektren gewonnen werden kann.

Auf diese Weise können nun die Populationen der verschiedenen Adsorbate und Adsorptionszustände auf der Oberfläche beobachtet werden, z. B. als Funktion des Potentials oder der Zeit.

Zu beachten ist jedoch, vor allem bei Experimenten mit hohen Strömen oder schnellen Potentialänderungen, dass innerhalb der Dünnschicht aufgrund der dort sehr geringen absoluten elektrischen Leitfähigkeit ein erheblicher Ohmscher Spannungsabfall auftreten kann. Vor allem bei größeren Proben sollte man also stets bedenken, dass die tatsächlichen Potentialverhältnisse im spektroskopisch erfassten Bereich nicht genau den vom Potentiostat vorgegebenen entsprechen. Ferner kann der langsame Stofftransport im dünnen Elektrolytfilm eine rasche Verarmung reaktiver Spezies in der Doppelschicht bewirken, was vor allem eine Arbeit bei geringen Konzentrationen problematisch macht.

Entscheidend für eine korrekte Interpretation solcher Erkenntnisse ist aber auch und vor allem eine möglichst gute Kenntnis über Zusammensetzung und Struktur der Elektrodenoberfläche. Wie bereits erwähnt, lassen sich solche Daten am besten in einer UHV-Anlage mit entsprechend präzisen und oberflächensensitiven Analysemöglichkeiten gewinnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine Anlage entwickelt und aufgebaut (siehe Kapitel 3.9), welche die Präparation wohldefinierter Modellkatalysatoren im UHV ermöglicht, die dann auf einem sauberen Transferweg in eine FTIR-Dünnschichtzelle gebracht werden können.

### **3.3.7 Datenerfassung und Messsteuerung**

#### **Digitale Datenerfassung**

Alle Strom- und Potentialdaten wurden während des Experimentes zur optimalen Visualisierung mit einem x-y-Schreiber dargestellt. Um aber eine spätere genaue Auswertung der Daten zu ermöglichen, wurde außerdem eine PC-gestützte Messdatenerfassung mit Hilfe einer AD/DA-Karte und einer Benutzeroberfläche unter *Labview*<sup>®</sup> aufgebaut. Auf diese Weise konnten zyklische Voltamogramme und j-t-Kurven direkt in Tabellen abgespeichert und so nachfolgend mit standardmäßigen Plot-Programmen wie z.B. *Origin*<sup>®</sup> dargestellt und ausgewertet werden. Wichtig waren hier natürlich eine möglichst lückenlose Erfassung der Daten auf der einen und ein vertretbarer Speicheraufwand auf der anderen Seite. Ein möglichst dichtes Zeitraster allein hätte hier vor allem bei den j-t-Kurven schnell zu unwirtschaftlich großen Datenmengen geführt. Das erstellte Programm entscheidet über die Aufzeichnung eines Datenpunktes daher nach zwei Kriterien. Zum einen gibt es natürlich ein festes Zeitraster, welches eine Mindestanzahl von Punkten gewährleistet. Festgelegt wird dies durch eine maximale Wartezeit bis zur Aufzeichnung eines nächsten Datenpunktes.

Zum anderen werden gewisse Schwellenwerte für Strom- und Potentialänderungen vorgegeben, bei deren Überschreitung unabhängig vom Zeitraster die entsprechenden Werte in den Datensatz aufgenommen werden.

#### **Steuerung der zeitlichen Potentialverläufe**

Eine Steuerung des zeitlichen Potentialverlaufs mit dem Computer wurde ebenfalls versucht, hier zeigte sich jedoch sowohl die Software als zu langsam, wie auch die Auflösung des DA-Wandlers als zu grob. Bei der Erzeugung von Dreieckskurven kamen somit zu große Stufen zustande, die sich in wenig gleichmäßigen Stromantworten bei zyklischen Voltamogrammen (kleine Stromspitzen etc.) bemerkbar machten. Wenn eine Steuerung der Potentiale vom Messrechner selbst unbedingt erforderlich gewesen wäre, hätte man also entweder ein autonom agierendes DSP-System integrieren, oder aber einen vorhandenen Funktionsgenerator vom Computer aus ansteuern müssen. Beides erschien jedoch unverhältnismäßig aufwändig, weshalb die Rolle des Messrechners auf die reine Datenaufzeichnung beschränkt wurde. Die Erzeugung der Sollspannungen für zyklische Voltametrie bzw. Stromdichte-Zeit-Messungen erfolgte daher mit separaten analogen und digitalen Funktionsgeneratoren.

#### **Digitale Steuerung der Probenheizung**

Die Proben temperatur im UHV wurde mittels Thermoelementen am Probenhalter und einem optischen Pyrometer gemessen. Die Leistung des Netzteils, welches in den jeweiligen Experimenten die Probenheizung versorgte, wurde über einen Analogeingang mit einem Rechner gesteuert. Unter *Labview*<sup>®</sup> wurde eigens eine Benutzeroberfläche aufgebaut, die mit einem PID-artigen Regelalgorithmus die Temperatur der Probe auf konstanten Niveau halten, bzw. entlang linearer Rampen steuern konnte. Die jeweils günstigsten Reglerparameter wurden in Testexperimenten für die einzelnen Proben festgelegt und konnten dann stets wieder verwendet werden.

## **Umrechnung Strom/Stromdichte**

In dieser Arbeit werden wie üblich in elektrochemischen Experimenten stets Stromdichten (j) anstelle des tatsächlich gemessenen Stromes angegeben, da diese Größe aufgrund ihrer Unabhängigkeit von der jeweiligen Probengröße natürlich die aussagekräftigere ist und auch einen Vergleich mit anderen Arbeiten zulässt. Leider aber erlauben viele Proben wie z.B. Pt-Ru-Legierungen keine Messung der effektiven Oberflächen durch Ladungsintegration im zyklischen Voltammogramm, wie sie z.B. bei polykristallinem Platin angewandt werden kann (siehe 3.3.3). Daher wurde hier dann die geometrische Fläche zu Grunde gelegt, auch wenn aufgrund der Präparationstechnik (z.B. Ionenbeschuss) mit einer gewissen Zunahme der Rauigkeit zu rechnen ist. In den Arbeiten, mit denen die entsprechenden Daten verglichen werden, wurde die gleiche Präparation angewandt und ebenfalls mit der rein geometrisch bestimmten Fläche gearbeitet, so dass nicht die Gefahr besteht, Äpfel mit Birnen zu vergleichen.

Eine Bestimmung der geometrischen Oberfläche ist bei zylindrischen Proben noch sehr einfach, es wird schlicht die Kreisfläche der untersuchten Seite anhand ihres Durchmessers berechnet. Hat man kompliziertere Probengeometrien, so hilft ein einfacher Trick: Man legt die Probe mit der zur vermessenden Fläche nach unten auf einen Flachbettscanner, neben ein Stück Millimeterpapier zur Eichung. Die Bestimmung der Fläche kann dann leicht im Computer geschehen, z.B. anhand von Helligkeitsverteilungshistogrammen.

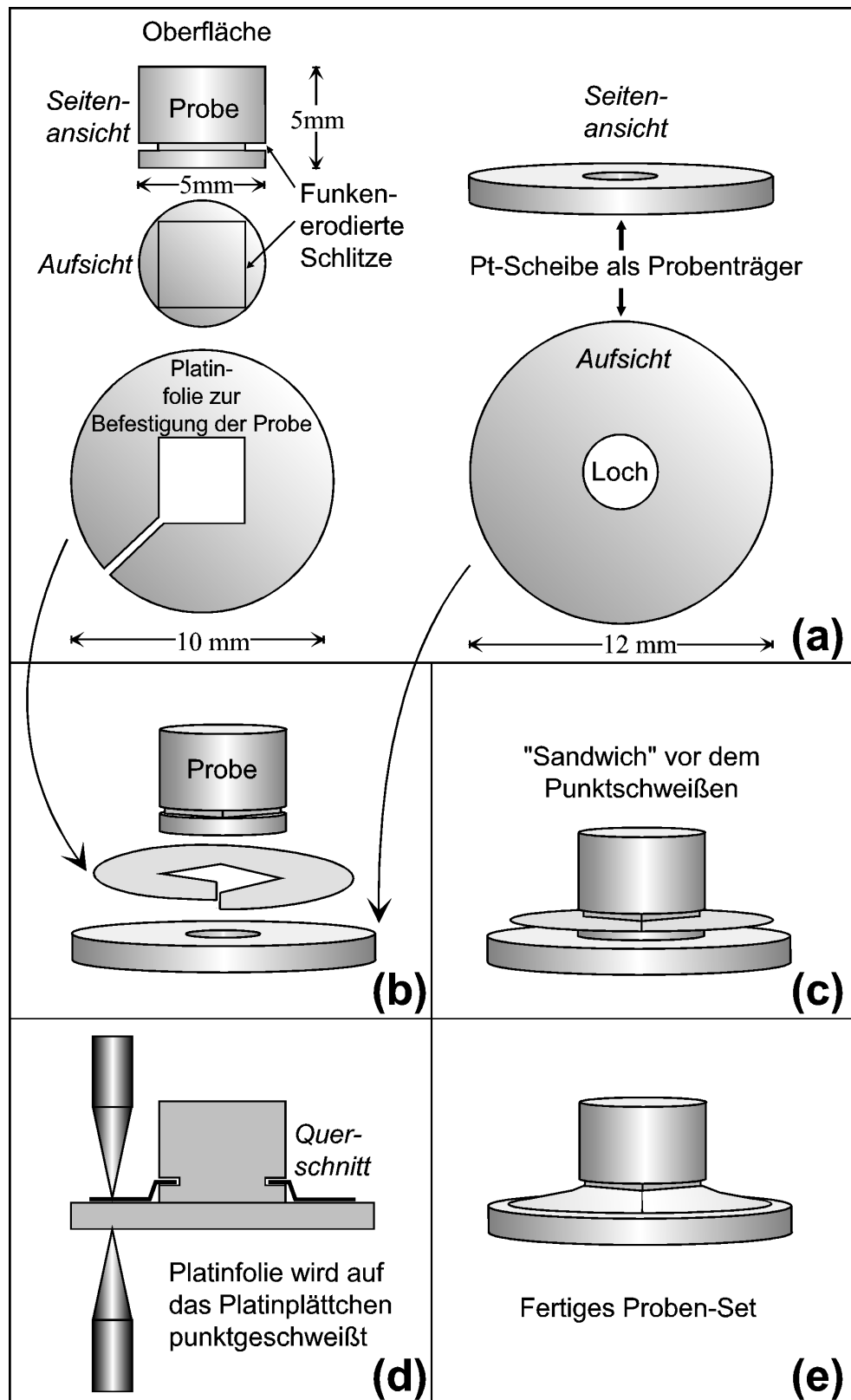
### **3.3.8 Spezielle Befestigung der verwendeten Elektroden**

Ein Problem, das oft in der Elektrochemie etwas stiefmütterlich behandelt wird, ist die Halterung für die verwendeten Testelektroden. Meistens werden sie schlicht an Drähte (Gold oder Platin) gebunden oder angestrichelt, was natürlich den Vorteil hat, dass man den z.T. recht wertvollen Elektroden im Experiment nicht ohne weiteres zu nahe kommt. Leider aber sind derartige Halterungen zwar gut für Meniskusexperimente (siehe 3.3.4) verwendbar, schon bei in-situ-FTIR aber wird es schwierig, genügend Druck auf die Proben auszuüben, um sie fest gegen das Fenster am Boden der Dünnschichtzelle zu pressen.

Spätestens für eine Handhabung in UHV-Kammern mit den dort vorhandenen eher groben Greifwerkzeugen ist ein Probenträger nötig, der eine gewissen mechanische Stabilität aufweist. Das Material sollte möglichst das gleiche sein wie die jeweilige Probe selbst, um eine eventuelle ungewollte Abscheidung von Fremdmetallen auf der Probenoberfläche z.B. in der Dünnschichtzelle zu verhindern, in denen verfahrensbedingt die ganze Probe samt Träger in die Lösung getaucht werden muss. Gängige inerte Materialien kommen entweder wegen fehlender Hitzebeständigkeit (Kunststoffe) oder fehlender Möglichkeit zur Befestigung der Probe (Glas, Keramik) nicht in Frage.

Wir wählten daher eine Konstruktion aus reinem Platin, das Prinzip ist in Abbildung 3-6 dargestellt. Als Träger dient eine 1 mm dicke kreisrunde Platinscheibe mit einem Durchmesser von 12 mm. Die Probe selbst ist entweder rundherum geschlitzt, oder hat, wie eingezeichnet, 4 seitliche rechtwinklig zueinander stehende Schlitze. Diese Schlitze konnten bei weniger empfindlichen Proben (polykristallines Platin oder Pt-Ru-Legierungen) eingesägt werden, bei Einkristallen sollte dies, am besten schon herstellerseitig, durch Funkenerosion erfolgen. Zur Befestigung auf dem Platinplättchen wird die Probe in eine ebenfalls kreisrunde Platinfolie eingepasst, in deren Mitte ein Loch mit quadratischem Querschnitt ist.

Wie dieses Proben-Set in den verschiedenen experimentellen Situationen gehandhabt wird, ist Thema des Abschnitts 3.9.8.



**Abbildung 3-6: Aufbau des Probenträgers aus Platin, der sowohl UHV/EC-Transfer-experimente wie auch in-situ-FTIR-Messungen erlaubt.**

### 3.4 Präparationstechniken im UHV

#### 3.4.1 Thermische Behandlung der Proben

Die thermische Behandlung von Proben ist eine intuitiv naheliegende Technik zur Präparation und dient vornehmlich zwei Zwecken: Zum einen werden alle Substanzen, die flüchtiger sind als das Probenmaterial selbst, verdampft, und die Probe somit gereinigt. Dies impliziert vor allem auch die thermische Desorption chemi- und physisorbierter Adsorbate. Die reinigende Wirkung des Temperns kann durch Zufuhr z.B. von Sauerstoff oder Wasserstoff unterstützt werden. Diese Gase gehen mit vielen fest an der Oberfläche haftenden Verunreinigungen Verbindungen ein, welche dadurch flüchtig und somit ebenfalls thermisch desorbierbar werden. Die Entfernung z.B. von Kohlenstoff oder Schwefel von Metalloberflächen wird auf diese Weise in vielen Fällen erst möglich. <sup>[MICH912, DALB941, DALB942, LAND98]</sup> Der notwendigen Partialdruck beispielsweise von Sauerstoff liegt in der Größenordnung zwischen  $10^{-7}$  und  $10^{-5}$  mbar.

Zum anderen erlauben erhöhte Temperaturen natürlich ein Ausheilen von Defekten an der Oberfläche, wie in Kapitel 2.3 bereits eingehend erläutert. Zwar sind völlig glatte Oberflächen nicht immer die katalytisch aktivsten, wie auch aus den Ergebnissen dieser Arbeit wieder hervorging, jedoch ist deren Präparation als Ausgangsbasis für gezielte Oberflächenveränderungen bei der Untersuchung morphologischer Effekte z.B. an Einkristallfacetten stets von fundamentaler Bedeutung.

Die jeweils zur Präparation verwendete Temperatur hängt natürlich auf der einen Seite von der verfügbaren Heizleistung ab – im Falle der Elektronenstoßheizung (siehe auch Kapitel 3.9.5) ist dies kein Problem, hier kann die Leistung bis zum Schmelzen der Probe maximiert werden.

Hat man jedoch nur eine Strahlungsheizung zur Verfügung, so hängt die erreichbare Probentemperatur stark von der Geometrie der jeweiligen Probe ab. Meist ist die Heizung unmittelbar unter der Probe eingebaut und bestrahlt deren Rückseite. Das Verhältnis von bestrahlter zu abstrahlender Fläche wird mit wachsender Probengröße ungünstiger, so dass die etwas dickeren Proben (siehe Abb. 3.6), wie sie von uns wegen ihrer besseren Handhabung in Meniskusexperimenten verwendet wurden, in beiden UHV-Anlagen mit der Strahlungsheizung nur auf Temperaturen von etwa 1000 K gebracht werden konnten – gerade genug für die meisten Präparationstechniken.

Bei der Zugabe weiterer Gase zur erleichterten Desorption von Verunreinigungen ist ein weiteres Problem zu beachten: Zwar können die meisten Edelmetalle durchaus auch bei sehr hohen Temperaturen Sauerstoff ausgesetzt werden, ohne dass sie selbst daran Schaden nehmen. Für die im UHV wegen ihrer hohen Hitzebeständigkeit häufig verwendeten Materialien wie Molybdän, Tantal oder Wolfram gilt dies jedoch nicht. Vor allem Molybdän, welches wegen seiner im Vergleich zu Tantal größeren Härte bzw. zu Wolfram geringeren Sprödigkeit oft für Probenhalterungen eingesetzt wird, bildet bei erhöhten Temperaturen und angebotenen Sauerstoff Oxide, welche bei etwa 1000 K flüchtig werden. Eine Platinprobe, die in einem molybdänhaltigen Probenhalter zur Reinigung bei Sauerstoffzufuhr auf diese Temperatur gebracht wird, kann sich somit schnell in einer Wolke aus Molybdänoxid wiederfinden, welches sich an allen Probenflächen niederschlägt. In elektrochemischer Umgebung hat man dann unerwünschte Populationen von Adatomen dieses Metalls an der Oberfläche, die sich in seltsamen Veränderungen im zyklischen Voltammogramm bemerkbar machen. Fatal ist vor allem, dass man das Molybdänoxid auch nicht ohne weiteres von allen Probenflächen wieder vollständig los wird: ein Ionenbeschuss (siehe folgender Abschnitt), der normalerweise wahllos alle Oberflächenschichten abtragen kann, erreicht nicht alle Bereiche, die vom Molybdänbefall betroffen sein können.

### 3.4.2 Abtragen von Oberflächenschichten durch Ionenbeschuss (Sputtern)

Das Prinzip dieser Technik ist sehr einfach: In einer Ionenkanone werden, beispielsweise durch eine lokale Plasmaentladung, Ionen erzeugt und in Richtung der zu behandelnden Oberfläche beschleunigt. Beim Auftreffen dringen sie, je nach Art und Größe der Ionen, in die Probe ein, und erzeugen Stoßkaskaden bis tief unter der Oberfläche. Argonionen mit einer Energie von 600 eV zum Beispiel erzeugen Defekte bis in einer Tiefe von 20 Å. Einzelne Atome können aus der Oberfläche durch direkte Treffer oder auch Stoßkaskaden herausgeschleudert werden.

Auf diese Weise entstehen an und unter der Oberfläche Defekte (auch Zwischengitteratome) und Leerstellen, und die Oberfläche selbst wird auf diese Weise bei längerer Behandlung langsam abgetragen. Der Effekt ist bereits vor 150 Jahren entdeckt worden, und zwar bei Experimenten mit Gasentladungsröhren.<sup>[GROOV1853, GASS1858]</sup> Auf die Kathode beschleunigte, positiv geladene Ionen schlagen dort Material heraus, welches sich an den Glaswänden niederschlägt. Der zur Entdeckung des Phänomens sicher hilfreich gewesene Metallfilm, der dort sichtbar wurde, wird heute oft eher als störend angesehen: Die Fenster von Vakuumanlagen, in denen mit Ionenbeschuss gearbeitet wird, werden durch diesen nicht gerade durchsichtiger, und müssen daher von Zeit zu Zeit ausgewechselt oder zumindest poliert werden.

Der Effekt des Materialabtrags durch einfallende energiereiche Partikel wird heute allgemein als „Zerstäubung“ bezeichnet. Geläufiger ist jedoch im Allgemeinen der englische Begriff „sputtering“, der daher auch in dieser Arbeit oft verwendet werden wird.

Eine häufig verwendete Spezialanwendung des Ionenbeschusses ist die Kombination mit Auger-Spektroskopie (siehe 3.5.2), die eine Aufzeichnung von Tiefenprofilen der Konzentration verschiedener Konstituenten einer Probe erlaubt.<sup>[HOFM94, RENI98]</sup>

#### Sputtern zur Oberflächenpräparation

Die Methode ist beliebt zum Reinigen von Oberflächen, und es gibt Ionenkanonen diverser Hersteller mit den verschiedensten Präzisionen, Energiebereichen, Strahlbreiten etc.. Meist werden Edelgasionen verwendet, da diese nicht in chemische Wechselwirkung mit der Oberfläche treten und damit rein mechanisch auf sie einwirken. Bei den Edelgasionen wiederum werden die etwas schwereren Elemente (z.B. Argon oder Xenon) bevorzugt, da diese nicht so tief in das Material eindringen wie beispielsweise Helium,<sup>[MICH910]</sup> und gleichzeitig zu einem effektiveren Materialabtrag führen („sputter-yield“). Die Energiebereiche, in denen Zerstäubungseffekte auftreten, reichen von einigen 10 eV bis hinauf zu vielen MeV. Meist werden allerdings nur Werte zwischen etwa 300 eV und 2 keV verwendet, da hier die präparationstechnisch interessanten Abtragungsraten zustande kommen und sich die erzeugten Defekte gleichzeitig noch in Grenzen halten.

Ein großer Vorteil des Verfahrens ist, dass wahllos alle Bestandteile einer Probenoberfläche abgetragen werden, wenn es auch Unterschiede in den Raten für die einzelnen Bestandteile geben kann. Dies führt u.U. zur Anreicherung oder Verarmung einzelner Bestandteile z.B. von Legierungen.<sup>[KELL84]</sup>

Die durch Ionenbeschuss erzeugten Morphologien wurden z.B. für Pt(111),<sup>[MICH911, MICH912]</sup> Au(111)<sup>[MICH910]</sup> und Al(111)<sup>[BUSSE00]</sup> bereits in tunneldiskroskopischen Untersuchungen eingehend studiert und die meisten morphologischen Phänomene schlüssig gedeutet. Die qualitativen Ergebnisse konnten in Monte-Carlo-Simulationen dann auch sinnvoll nachgebildet werden.<sup>[SMI931]</sup> Entscheidend ist die Temperatur während und nach dem Sputtern, sie bestimmt, welche Arten von Defekten ausheilen können, und welche stabil sind. Wie bei Wachstumsprozessen auch (siehe 2.3) ist das Auftreten von Interlagentransport bei der entsprechenden Temperatur von entscheidender Bedeutung: Wenn eine entstandene Leerstelle durch diffundierende Adatome von höherliegenden Terrassen aufgefüllt werden kann, so bleibt die Oberfläche auch während des Ionenbeschusses eher glatt, und man hat eine Schicht-für-Schicht-Abtragung. Wenn aber nur Intralagentransport möglich ist, so stellt sich eine

Poisson-Verteilung für die exponierten Kristalllagen ein.<sup>[MICH910, MICH912]</sup> Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom aus einer Lage einer monometallischen Oberfläche herausgeschossen wird, ist proportional zum Anteil dieser Lage an der Gesamtfläche. Handelt es sich bei dieser Lage im Extremfall um eine Art Berggipfel, so ist die Wahrscheinlichkeit, das ausgerechnet dieser „weggeschossen“ wird, außerordentlich gering. Es entstehen somit schnell sehr raue Oberflächen, mit hohen Bergen und tiefen Kratern, die sich qualitativ bei weiterem Abtrag nicht mehr verändern.

### **Erzeugung von Adatomen**

Wenn man von dem reinen Materialabtrag unter Leerstelleninsel- und Kraterbildung absieht, so gibt es noch einen weiteren wichtigen Prozess: Die Erzeugung von Adatomen an der Oberfläche, sogenannten „Target Atomen“, die wiederum je nach Temperatur deren Morphologie beeinflussen können.<sup>[MICH911, MICH913]</sup> Sie entstehen entweder direkt durch Bildung von Adatom/Leerstellen-Paaren an der Oberfläche selbst, oder durch die Erzeugung von Frenkel-Paaren\* im Kristallvolumen, die dann an die Oberfläche wandern. Diese Prozesse wurden zunächst in theoretischen „molecular dynamics“-Simulationen<sup>[HARR78, WEBB83]</sup> vorhergesagt und später auch experimentell in STM-Studien gefunden.<sup>[MICH910, SCHER97, BUSSE00]</sup>

Eine Redeposition von Atomen, die einmal die Oberfläche verlassen haben, gibt es hingegen nur in geringem Maße und auch nur an sehr rauen Oberflächen.

### **Anwendung der Methode zur Elektrodenpräparation**

In dieser Arbeit wurde Ionenbeschuss zur Reinigung und Präparation von Ein- und polykristallinen Modelloberflächen verwendet, wobei wir die für die jeweiligen Proben typen am besten geeigneten Parameter aus der Literatur übernehmen konnten.<sup>[MICH910, MICH912, GAST931]</sup>

Ferner wurden im Kapitel 5.3 mittels Ionenbeschuss bei Raumtemperatur gezielt Defekte auf Pt(111)-Oberflächen erzeugt, um die Morphologie der dort untersuchten bimetalischen Pt(111)-Ru-Modelloberflächen zu variieren.

In den von uns verwendeten, recht einfach aufgebauten Sputterkanonen (*VG AG5000* und *Omicron ISE 5*) wird durch RF-Hochspannung ein Plasma erzeugt, stabilisiert von einem äußeren starken Permanentmagneten. Aus diesem Plasma heraus werden die Ionen dann mit einer Spannung in „Schussrichtung“ beschleunigt. Die Zielgenauigkeit dieser Geräte war nicht besonders hoch, der beschossene Bereich war etwa 2 cm im Durchmesser. Die richtige Positionierung der Probe mittels des Manipulators erfolgte durch optische Kontrolle: der Ionenstrahl ist im Dunkeln als ganz schwacher hellblauer Schein erkennbar. Eine Möglichkeit zur Ablenkung oder Rasterung dieses Strahls bestand nicht.

Für die Anwendung der Technik zur Behandlung von Proben, die später in elektrochemischer Umgebung analysiert werden sollen, sind einige Besonderheiten zu beachten, die Modifikationen des experimentellen Aufbaus notwendig machen. Dazu aber in Abschnitt 3.9.6 mehr.

### **3.4.3 Präparation von Pt(111) im UHV**

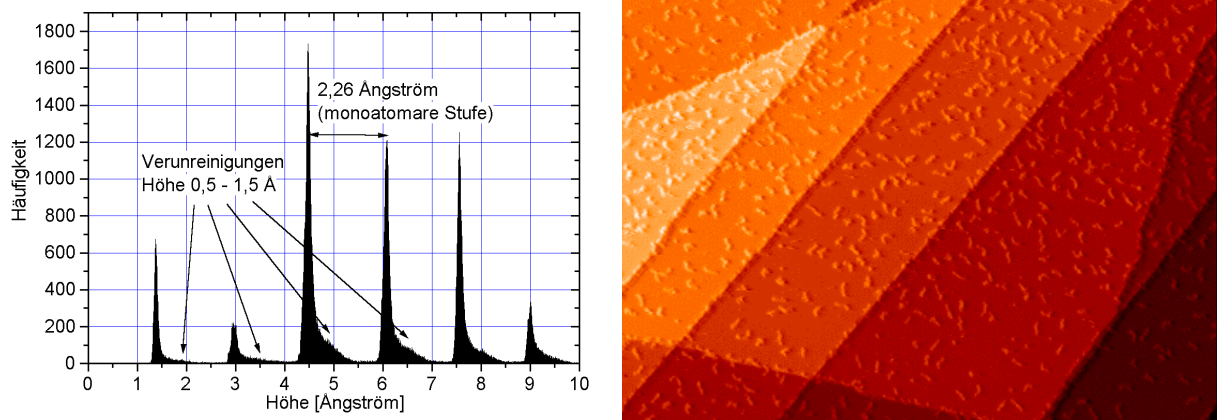
Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Methode des Beschusses von Kristalloberflächen mit Edelgasionen zu deren Reinigung stellt einen entscheidenden Schritt bei der Präparation von Einkristallen dar, allerdings nicht den einzigen. Eine thermische Behandlung ist in jedem Fall auch nötig, schon allein um die beim Sputtern erzeugten Defekte wieder auszuheilen.

---

\* Frenkel-Paar = Leerstellen/Zwischengitteratom-Paar



Diese aber bringt in der Regel einige unerwünschte Nebeneffekte mit sich, die mit der Beweglichkeit kleiner Atome im Platinkristall zu tun haben, allen voran Kohlenstoff und Schwefel. Jene neigen nämlich dazu, sich auch bei eigentlich ausreichend sauberen Proben an der Oberfläche anzureichern, wofür schon eine leichte energetische Bevorzugung der Oberflächenplätze führen kann.



**Abbildung 3-7:** Rechts: Pt(111)-Fläche, an der sich Kohlenstoff durch thermische Behandlung angereichert hat. Gezeigter Bereich:  $93 \times 54 \text{ nm}^2$ , das Bild wurde geometrisch entzerrt <sup>[HOST96]</sup> und die Kontraste durch eine virtuelle Lichtquelle von links angehoben. Links: Höhenverteilungshistogramm. x-Achse: Höhe in Ångström, y-Achse: Häufigkeit dieser Höhe im Bild. Die scharf definierten Maxima entsprechen den großen Terrassenflächen. Die kleinen „Hubbel“ rechts daneben repräsentieren die im Schnitt deutlich flacheren Verunreinigungen. Anhand derartiger Histogramme lassen sich durch die Verwendung von Diskriminanzschwellen sehr leicht Bedeckungsgrade messen.

Eine einfache Desorption dieser Substanzen durch thermische Behandlung ist nicht möglich, letztere führt im Gegenteil eher zu deren weiterer Anreicherung, wie sich mittels Auger-Spektroskopie aber auch dem Tunnelmikroskop leicht verfolgen lässt (siehe Abbildung 3-7). Es muss daher zur Reinigung zusätzlich Sauerstoff zugeführt werden, durch welchen sowohl Kohlenstoff als auch Schwefel zu flüchtigeren Verbindungen oxidiert und damit desorbiert werden können. Um die in Abschnitt 3.4.1 bereits geschilderten Probleme der Kontamination mit flüchtigen Metalloxiden vom Manipulator zu vermeiden, wird die Temperatur während dieser Sauerstoffbehandlung nur auf etwa 800 K gebracht. Der Sauerstoffdruck in der Kammer wurde während der Behandlung auf etwa  $10^{-6}$  mbar eingestellt. Die vollständige Präparation der Probe bestand nun aus – je nach Grad der vermuteten oder festgestellten Verunreinigung – einem oder mehreren Zyklen der folgenden Prozedur: <sup>[MICH910, MICH912]</sup>

- Argonionenbeschuss mit 500 eV bei 800 K
- kurzes Ausheilen bei 1000 K
- abschließender Reinigungsschritt in  $10^{-6}$  mbar Sauerstoff bei 800 K (etwa 15 min)

Nach dem letzten Schritt wurde zunächst die Sauerstoffzufuhr abgedreht und nach Erreichen eines vertretbaren Basisdrucks auch die Probenheizung langsam heruntergefahren. Die Abkühlung durfte nicht zu schnell erfolgen, da sonst Adatominseln auf den Terrassen übrig bleiben konnten.

### 3.4.4 Aufdampfen von zusätzlichem Material

Natürlich kann man die Struktur und Zusammensetzung einer Oberfläche nicht nur verändern, indem man Defekte erzeugt oder Atome abträgt. Ebenso gut können durch Techniken des Dünnschichtwachstums weitere Schichten hinzugefügt werden, wobei Methode der Molekularstrahlepitaxie im UHV die am besten zu kontrollierende darstellt.

In Abschnitt 2.3.2 wurden bereits ausführlich die Mechanismen diskutiert, die beim Wachstum prägend für die Oberflächenmorphologie sind. Entscheidende Parameter sind vor allem die Temperatur beim und nach dem Wachstum, sowie die anfängliche Struktur des Substrats. Aus der Literatur bekannte Besonderheiten und typische Kenngrößen für Pt(111) in Homoepitaxie- und Relaxationsprozessen wurden dort ebenfalls bereits beschrieben. Dazu zählen vor allem auch die in jüngster Zeit beobachteten Einflüsse von geringen CO-Anreicherungen im Restgas auf die Morphologie beim Wachstum.<sup>[KALFF98]</sup>

In anderen Arbeitsgruppen wurde bereits für einige Fremdmetalle das Wachstumsverhalten auf Pt(111) im UHV untersucht, so z.B. Silber<sup>[ROED93]</sup> und Kobalt.<sup>[LUND991, LUND992]</sup> Ein ebenfalls interessantes System ist das Wachstum von Platin auf Ru(0001),<sup>[SCHER97, MONG98]</sup> die erste UHV-STM-Studie an einer Pt-Ru-Oberfläche, zu der sogar Daten für das katalytische Verhalten bei Reaktionen im UHV existieren.

Im Rahmen unserer elektrokatalytischen Fragestellungen erschien hingegen die Präparation von Modellflächen durch Abscheidung von Ruthenium auf Pt(111) besonders lohnenswert. Hierzu gab es bereits Daten zur Struktur<sup>[HERR99]</sup> und elektrokatalytischen Aktivität<sup>[CHRZ981, CHRZ983, TREM99, IWA00]</sup> von *elektrochemisch* auf Pt(111) abgeschiedenem Ruthenium, die Möglichkeiten zur *gezielten* Variation von Ruthenium-Menge und Struktur sind jedoch bei einer Präparation im UHV vielfältiger. Für die Studien in Kapitel 5.3 wurde daher eine Rutheniumquelle mit Hilfe eines kommerziellen Elektronenstrahlverdampfers realisiert, technische Details hierzu finden sich in Abschnitt 3.10.12.

### 3.5 Oberflächenanalytik im UHV

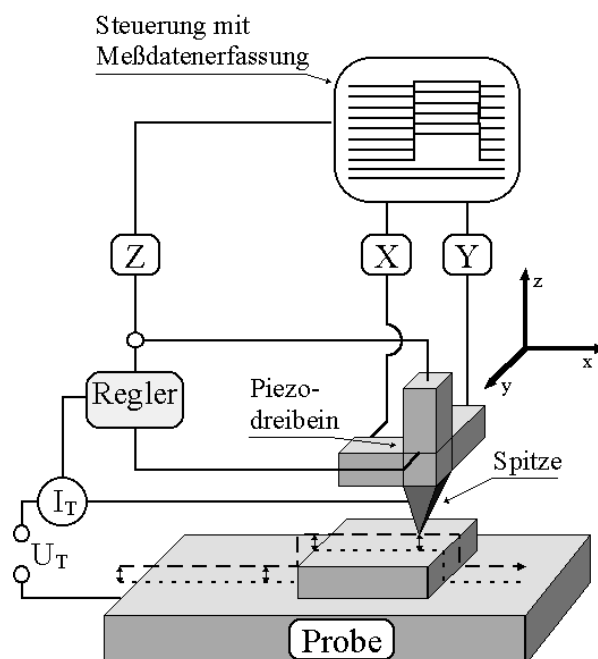
In den folgenden Abschnitten werden kurz die wesentlichen Dinge zu den wichtigsten in der Arbeit verwendeten Analyseverfahren vorgestellt. Dies sind das Tunnelmikroskop als Universalinstrument zur Abbildung leitender Oberflächen von atomaren bis hinauf zu  $\mu\text{m}$ -Skalen, die Beugung langsamer Elektronen, mit der sich die auf der Oberfläche vorhandenen periodischen Strukturen und Überstrukturen im Ortsfrequenzraum abbilden lassen, die Auger-Spektroskopie, mit deren Hilfe man die chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten von Festkörpern analysieren kann, und schließlich die Kelvinsonde, die zur Messung der vor allem auch im Rahmen katalytischer Fragestellungen wichtigen Elektronenaustrittsarbeit dient.

### 3.5.1 Rastertunnelmikroskop (STM)

## Grundprinzip

Das Rastertunnelmikroskop ist seit seiner Erfindung durch Binnig und Rohrer <sup>[BIN82, BIN85, BIN861]</sup> zu einem der Standardinstrumente in der Oberflächenanalytik geworden. Es sind Varianten davon für Arbeiten unter den verschiedensten Bedingungen konstruiert worden, von UHV bis hin zu elektrochemischen Zellen. <sup>[SASH91, MAGN92, GEW95, BITT96, KIBL00]</sup> Von diesem abgeleitet wurden ferner eine ganze Reihe anderer Verfahren, <sup>[BIN862, BAUMG88, PAL88, GEW95, FLU97]</sup> die man allgemein als Rastersondentechniken bezeichnet. Mittlerweile sind die Rastersondentechniken nicht mehr nur zu einem Werkzeug der Analyse, sondern auch zur Strukturierung von Oberflächen geworden. <sup>[QUATE90, QUATE91, MARR93, HART96, KOLB97, ENG98, ZIEG99, KOLB001, CHI00]</sup>

Das Prinzip des Rastertunnelmikroskops, skizziert in Abbildung 3-8, ist sehr einfach. Eine spitze Nadel, z.B. aus einem Wolframdraht geätzt, wird durch einen piezoelektrischen Aktuator dicht an die abzubildende Oberfläche gefahren – so dicht, dass sich Orbitale von Spitzen- und Oberflächenatomen überlappen und es beim Anlegen einer äußeren Spannung zu einem kleinen Stromfluss der Größenordnung pA bis nA kommt. Dieser Tunnelstrom hängt exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe ab, so dass über einen Regler,<sup>[JEON91]</sup> welcher den Strom auf einem Sollwert hält, der Abstand konstant gehalten werden kann. Der Aktuator ist jetzt aber nicht nur in der Lage, diesen Abstand zu variieren, sondern auch mit einer ebenso großen Genauigkeit die laterale Position der Spitze über der Probe. Diese wird dann über eine Computersteuerung zeilenweise über die Oberfläche gerastert, wobei durch Konstanthalten des Tunnelstroms der Abstand ständig nachgeregelt wird.



**Abbildung 3-8: Prinzipskizze des Rastertunnelmikroskops (STM) im Arbeitsmodus „konstanter Tunnelstrom“.**

Die hierfür nötigen Aktuatorbewegungen werden aufgezeichnet, wodurch sich ein Abbild der elektronischen Oberflächenstruktur im Ortsraum ergibt. Darin ist natürlich insbesondere auch ein Abbild der Morphologie, in Form atomarer Stufen, Inseln etc., enthalten.

## Entzerrung und Darstellung der Bilder

Die Darstellung von Tunnelmikroskopiebildern erfolgt im einfachsten Fall durch eine Graustufenmatrix, in welcher jedem Punkt eine der entsprechenden Höhe proportionale Helligkeit zugeordnet wird. Oft sind aber für die optimale Visualisierung der Bilder, vor allem in gedruckter Form, etwas aufwändigere Techniken der Darstellung notwendig. In dieser Arbeit sind die Kontraste in den Bildern fast alle durch eine virtuelle Lichtquelle von links angehoben worden, weil viele Details sonst nicht zu erkennen wären.

Was ebenfalls ein Problem bei der Arbeit mit dem STM darstellt, sind Verzerrungen in den Bildern. Denn zwar wird schon jedem Bildpunkt ein vernünftiger Höhenwert zugeordnet, die Positionierung der Spitze erfolgt jedoch nicht immer in genau der Art und Weise, wie es durch die Kommandos der Steuereinheit an die Aktuatoren angenommen wird. Hierdurch werden den Bildern sogenannte Bezugsflächen überlagert, deren Subtraktion erst den aufgezeichneten Datensatz zu einem brauchbaren Abbild der Oberfläche macht. Die Identifikation dieser Bezugsfläche muss anhand der aufgezeichneten Daten selbst erfolgen, und ist vor allem bei gestuften Oberflächen nicht trivial. Die in dieser Arbeit gezeigten Bilder wurden alle mit einer Software bearbeitet, die in Rahmen eines früheren Projektes<sup>[HOST96]</sup> entwickelt wurde, und in der Lage ist, die einem Bild überlagerte Bezugsfläche auch bei komplizierteren abgebildeten Morphologien anhand der Bilddaten selbst auf der Basis einiger kristallographischer Grundannahmen in guter Näherung zu berechnen und zur Korrektur zu subtrahieren.

## Einsatzgebiete der Tunnelmikroskopie

Besonders interessant an der Rastertunnelmikroskopie ist die Möglichkeit zur Abbildung atomarer Strukturen. Denn selbst in Metallen gibt es Schwankungen in der Dichte von Elektronenzuständen an der Oberfläche, die in Form einer mit der obersten Atomlage kommensurablen Welligkeit mit dem STM abbildbar sind. Man spricht dann allgemein von atomarer Auflösung. Auf diese Weise lassen sich dann insbesondere auch Oberflächenrekonstruktionen<sup>[BIN861, HOST96, HOST97, SPEL96, ZHANG96]</sup> oder von Adsorbaten geformte Überstrukturen<sup>[SASH91, MAGN92, HOR94, BOER95, TAN95, BITT96, LAND98, JOHN99, ZOU99, SAUT00]</sup> abbilden.

Am immer noch weitaus häufigsten jedoch kommt das STM zur Anwendung, um Oberflächenbereiche mit Ausdehnungen zwischen 10 und 1000 nm abzubilden, wobei die hier detektierten Höhenunterschiede durchaus immer noch in der Größenordnung atomarer Abstände und darunter liegen. Die Fragestellungen betreffen dann meistens das Wachstumsverhalten dünner Schichten mit bestimmten elektronischen,<sup>[HOST96, ZHANG96, HOST97, ICHI97, STIM00]</sup> magnetischen<sup>[VOIGT91, FIGU93, FIGU94, MÜL96, SPELL98, PRIE00]</sup> oder, wie in unserem Falle, katalytischen<sup>[PÖTSCH90, HWANG91, KOP96, HRBEK97, SCHER97, MONG98, HERR99, JOHN99, IWA00]</sup> Eigenschaften.

Die Möglichkeit der Abbildung von Oberflächendetails auf derartig kleinen Skalen werden außerdem seit langem in der physikalischen Grundlagenforschung genutzt, um Details über die Bewegung von Atomen auf Kristalloberflächen besser zu verstehen.<sup>[BOTT92, MICH910, MICH911, MICH912, MICH913, STRO92, ROED93, ESCH94, NAGL95, HOH96, TÖLK971, TÖLK972, DUIS99, KALFF98, KALFF99, MORG99, BOEH00, BUSSE00]</sup> Derartige Daten haben das Verständnis über dynamische Oberflächenprozesse, vor allem auch das Kristall- und Schichtwachstum, in den letzten Jahren enorm vorangebracht.

## Verwendung im Rahmen der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit diente das STM zur Charakterisierung von Modelloberflächen, die zuvor in der gleichen UHV-Kammer präpariert worden waren. Für diese Untersuchungen auf mittleren und atomaren Skalen sind ausschließlich glatte und am besten einkristalline Oberflächen geeignet, da hier schon gewisse Dinge über die Struktur bekannt sind und somit die Qualität eines Bildes anhand einiger Grundannahmen beurteilt werden kann. Natürlich ist es theoretisch auch möglich, raue Oberflächen mit dem STM korrekt abzubilden, jedoch kommt das einem Blindflug gleich. Spitzenartefakte, die bei rauer

Morphologie sowieso noch stärker hervortreten als sonst, sind bei fehlenden Regelmäßigkeiten der Oberfläche dann auch noch kaum von der tatsächlichen Morphologie zu unterscheiden. Es wäre dann Zufall, ob ein Bild die Struktur in den jeweils erwünschten Skalen korrekt wiedergibt, und man kann einen solchen Glückstreffer dann von den Fehlversuchen nicht trennen.

Um Morphologien oberhalb der 10 nm-Skala zu vermessen, zum Beispiel bei der Abschätzung von Rauigkeiten, wurde in einigen Arbeiten auch ein STM verwendet.<sup>[ALON90]</sup> Für größere Abtastbereiche ist jedoch die Verwendung von Rasterkraftmikroskopen<sup>[BIN862]</sup> üblicher, deren laterale Auflösung zwar geringer, deren praktische Handhabung dafür etwas einfacher ist. Die zum Abtasten verwendeten, meist vom Hersteller vorgefertigten pyramidenförmigen Spitzen haben eine einheitliche Geometrie und unterliegen – von Verschleiss abgesehen – geringeren Schwankungen im Abbildungsverhalten als STM-Spitzen.

Die STM-Untersuchungen in dieser Arbeit wurden ausschließlich mit einem Pt(111)-Kristall als Substrat durchgeführt. Beim STM selbst handelt es sich um ein *Omicron STM-I* mit einem Dreibein Piezo-Scanner. Einige Details zum verwendeten UHV-System und zum STM finden sich in Kapitel 3.10.2.

Eine wichtige Eigenschaft der Tunnelmikroskopie, die auch wir uns im Rahmen dieser Arbeit zu Nutze gemacht haben, ist der oft vorhandene chemische Kontrast.<sup>[VAR99]</sup> Dies bezeichnet den Effekt, dass in Oberflächen gemischter Zusammensetzung (z.B. einkristalline Legierungen) die Atome der verschiedenen Komponenten jeweils unterschiedlich hell abgebildet werden. Bei einigen Materialkombinationen ist der zu erwartende Kontrast aufgrund früherer Messungen vorhersagbar, bei anderen, so leider auch im Fall Platin/Ruthenium, gibt es zwar chemische Kontraste, diese hängen aber stark vom jeweiligen Zustand der Tunnelspitze ab und müssen in jeder Messung aufs Neue beurteilt werden.<sup>[SCHER97, MONG98]</sup> In jedem Fall aber können auch hier Informationen über den Grad der Durchmischung beider Materialien gewonnen werden, die unter elektrokatalytischen Aspekten von besonderem Wert sind.

### 3.5.2 Augerelektronenspektroskopie (AES)

Die Augerelektronenspektroskopie ist eine der am häufigsten verwendeten Techniken der Oberflächenanalyse. Die zu untersuchende Probe wird einer Primärstrahlung ausgesetzt, z.B. Elektronen oder Röntgenphotonen, und emittiert Elektronen mit kinetischen Energien, die charakteristisch für die in den oberflächennahen Schichten vertretenen Elemente sind. Diese Oberflächensensitivität ist eine Folge der verhältnismäßig geringen freien Weglänge von Elektronen im Festkörper.

Der Auger-Prozess selber, der dem Messverfahren zu Grunde liegt, läuft wie folgt ab: Einem Atom wird Energie zugeführt, im Falle der AES meistens durch einen Elektronenstrahl. Es kommt zur Ionisation, ein Elektron aus einer inneren Schale wird emittiert. Hierdurch wird ein Zustand niedriger Energie frei, der sofort wieder von einem Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt wird. Die freiwerdende Energie kann in Form eines Lichtquants emittiert (Röntgenfluoreszenz) oder aber auch auf ein weiteres *Elektron* übertragen werden. *Dieses* wiederum verlässt dann als sogenanntes Auger-Elektron das Atom, und zwar mit einer für dieses Atom charakteristischen Energie. Sie entspricht derjenigen des atominternen Übergangs, abzüglich der zur Freisetzung des Auger-Elektrons nötigen Ionisierungsenergie sowie der Austrittsarbeit aus dem Festkörper.

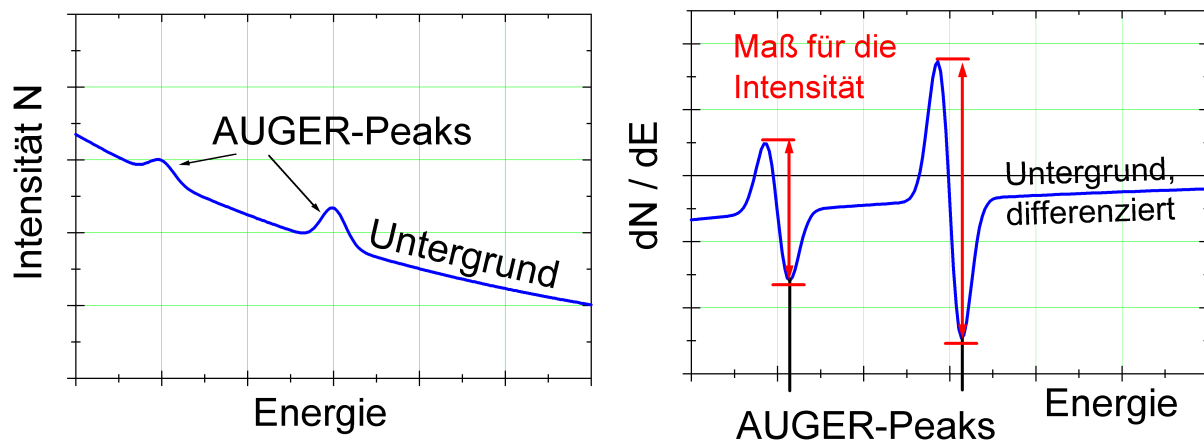
In jedem Fall aber ist sie *unabhängig* von der Primärenergie des den Prozess auslösenden einfallenden Elektrons, und damit typisch für das jeweilige Element.\* Die verschiedenen Auger-Linien werden nach diesem Element und den beteiligten Elektronenschalen benannt, da es für ein und das selbe Atom stets mehrere mögliche Auger-Prozesse gibt.

So ist zum Beispiel der in dieser Arbeit zum Teil beobachtete Kohlenstoff-Peak ein Resultat des Prozesses „KLL“: Ein Elektron wird aus der K-Schale geschlagen, die Position wird durch eines aus der L-Schale gefüllt, und emittiert wird ebenfalls ein L-Elektron.

Die Methode ist, wie bereits erwähnt, recht oberflächensensitiv, da der Primärstrahl (1-3 keV) zwar einige nm tief in die jeweilige Probe eindringt und überall u.a. auch Auger-Prozesse auslöst, die mittlere freie Weglänge der meist niederenergetischen Auger-Elektronen (50-500 eV) ist aber so gering, dass nur solche aus den ersten 3-6 Atomlagen signifikant zum Messsignal beitragen.

Zur Detektion der Augerelektronen gibt es sehr verschiedene Analysatortypen in unterschiedlichen Betriebsmodi.<sup>[DAV73, RIV94, HOFL98]</sup> In unserem Fall wurde die auch für LEED-Messungen (siehe folgendes Kapitel) verwendete Elektronenoptik benutzt. Im Auger-Modus müssen die von der Probe kommenden Elektronen ein Gegenfeld überwinden, so dass zunächst als Messgröße das Integral aller ankommenden Elektronen oberhalb der gerade eingestellten Energien zur Verfügung steht. Durch Anwendung eines Lock-In-Verstärkers in Kombination mit einer Modulation dieser Schwellenenergie, die zu einer Differenzierung des Messsignals führt, kann dann das tatsächliche  $N(E)$ -Spektrum gewonnen werden.

In Abbildung 3-9 ist ein typisches Auger-Spektrum modellhaft dargestellt, und es ist offensichtlich, dass die verhältnismäßig kleinen Auger-Peaks von einem starken Untergrund dominiert werden, der zum größten Teil von inelastischen Streuprozessen herrührt. Da man aus Auger-Spektren natürlich nicht nur die Anwesenheit bestimmter Elemente an der Oberfläche herauslesen möchte, sondern vor allem auch an deren Konzentration interessiert ist, braucht man ein Maß für die Intensität der Peaks. Dies ist idealerweise die Fläche unterhalb eines Peaks nach Abzug des korrekten Untergrunds. Das Problem hierbei ist aber ein oft unscharf definierter Untergrund, der für jede Probe individuell funktional angenähert werden muss.



**Abbildung 3-9:** Modell eines typischen Auger-Spektrums. Links das tatsächliche Spektrum, rechts die üblicherweise dargestellte differenzierte Variante, in welcher die beiden Peaks deutlich leichter vom Untergrund zu unterscheiden sind.

\* Es sei betont, vor allem auch im Hinblick auf die sich im Rahmen der Elektrochemie ergebenden Fragestellungen, dass Wasserstoff, mit nur einem Elektron, leider prinzipiell nicht in der Lage ist, Auger-Signale zu liefern - auch wenn das in der Praxis manchmal mehr als wünschenswert wäre.

Eine andere Möglichkeit der Spektrendarstellung ohne Informationsverlust ist die Verwendung der ersten Ableitung anstatt des Spektrums selber,<sup>[DAV76, BRIGGS94]</sup> wie in der rechten Hälfte in Abbildung 3-9 dargestellt: dort ist nun  $dN(E)/E$  statt  $N(E)$  die Ordinate. Wie zu erwarten wird der Einfluss des Untergrunds auf den darzustellenden Datensatz hierdurch erheblich reduziert, während aus Sicht der Infinitesimalrechnung ein Informationsverlust durch diese Maßnahme nicht zu verzeichnen ist: etwas wie ein konstanter Anteil im Spektrum ist für dessen Auswertung ohnehin nicht relevant.

Außerdem werden auf diese Weise Details in der Struktur eines Peaks um einiges deutlicher sichtbar.<sup>[BRIGGS94, DAV76]</sup> In unserem Fall geschieht die Differentiation durch den Betriebsmodus des Lock-In-Verstärkers. Statt das Signal auf der Modulationsfrequenz zu detektieren, welches beim verwendeten Gegenfeldanalysator zum  $N(E)$ -Spektrum führt, analysiert man die Komponente der ersten Oberwelle (zweimal Grundfrequenz), welche proportional zur gesuchten Ableitung des  $N(E)$ -Spektrums ist.

Die einzelnen Peaks werden zu Doppelpeaks, paarweise ein positiver und ein negativer. Diese repräsentieren nun jeweils die Steilheit der aufsteigenden und der abfallenden Flanke. Als Maß für die Intensität der eigentlichen Augerlinie hat es sich eingebürgert, die Differenz zwischen Maximum und Minimum eines solchen Doppelpeaks zu verwenden.<sup>[DAV76, BRIGGS94, SEAH94]</sup> Dies ist gerechtfertigt und führt zu miteinander vergleichbaren Ergebnissen, sofern die Peakform selbst nicht durch Veränderungen in der chemischen Umgebung des untersuchten Elements zu stark verändert wird. In einem solchen Fall ist bei quantitativen Interpretationen jedoch höchste Vorsicht geboten: Es ist leicht einzusehen, dass z.B. bei einer Verbreiterung des Peaks bei gleichbleibender Gesamtintensität (also gleichem Peakvolumen) die Flankensteilheit abnimmt. Bleibt dies unberücksichtigt, wird man im differenzierten Spektrum zwangsläufig eine zu geringe Intensität ablesen.

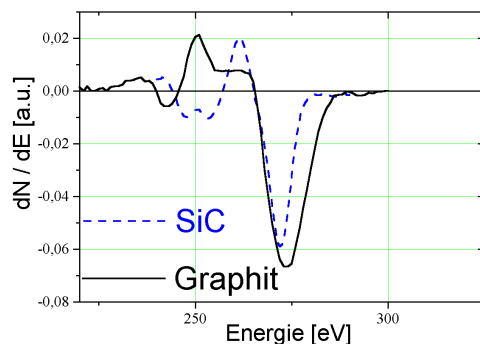
In Abbildung 3-10 sind zur Veranschaulichung des Problems die LVV-Peaks von Kohlenstoff in Graphit und Siliziumkarbid eingezeichnet.

Kohlenstoff ist in diesem Zusammenhang aber als Extrembeispiel anzusehen, da an dem beobachteten Augerprozess zwei Valenzzustände beteiligt sind, die natürlich durch das Hybridisierungsverhalten des Elements besonders stark von der chemischen Umgebung abhängen. Die in beiden Fällen recht komplexe Peakform (Feinstruktur) zeigt außerdem, dass mehr als ein Prozess zum Gesamtpeak beiträgt.<sup>[BRIGGS94]</sup>

Um jetzt aus einem gemessenen Spektrum möglichst genaue Werte für die tatsächliche Zusammensetzung einer Oberfläche berechnen zu können, gibt es eine Vielzahl von Ansätzen.

Der intuitivste und gleichzeitig einfachste geht von einem einfachen proportionalen Zusammenhang zwischen gemessener Peakintensität und Konzentration des zugehörigen Elements in der Oberfläche aus.

Diese Annahme ist natürlich nicht falsch, es sind hier jedoch eine Reihe von Dingen zu beachten, auf die in der gängigen Literatur<sup>[RIV90, SEAH94, SMIT98]</sup> näher eingegangen wird. Zu bedenken ist schon allein, dass der Begriff „in der Oberfläche“ bei einer Detektionstiefe von mehreren Kristalllagen keine besonders scharfe Definition ist.



**Abbildung 3-10: Auger-Peak von Kohlenstoff in zwei verschiedenen Umgebungen: Graphit und Siliziumkarbid**

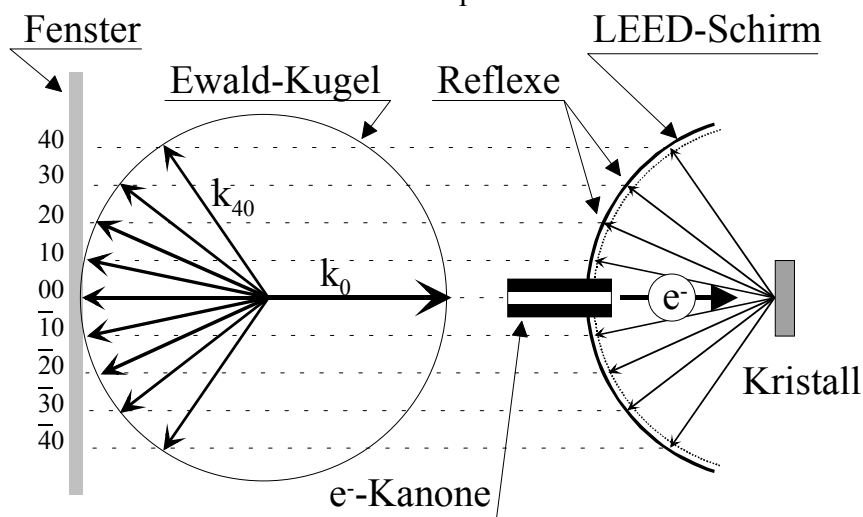
Man hat es stets mit einer integrierten Information über mehrere Kristalllagen zu tun und muss somit ein paar Grundannahmen über die Verteilung des Materials sowie die energieabhängigen mittleren freien Weglängen der austretenden Augerelektronen <sup>[TANU87, TANU91, KE96]</sup> in die Rechnung mit einbringen.

Für das System Platin-Ruthenium sind in der Literatur bereits an den beiden für uns entscheidenden Systemen, nämlich Pt(111) mit Ru-Bedeckung <sup>[CHRZ981]</sup> sowie Pt-Ru-Legierungen, <sup>[GAST931]</sup> quantitative AES-Messreihen durchgeführt worden. Auf die in diesen Arbeiten aufgestellten Methoden zur quantitativen Interpretation von Augerdaten wurde auch in den für diese Arbeit durchgeführten Messreihen zurückgegriffen.

### 3.5.3 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Die Beugung langsamer Elektronen (LEED, von engl. Low Energy Electron Diffraction) ist eine der ältesten Techniken zur strukturellen Charakterisierung von Festkörperoberflächen im Ultrahochvakuum, und wird bereits seit den 50er Jahren angewendet. Ähnlich wie bei der Röntgenbeugung zur Analyse von Kristallstrukturen werden bei dieser Technik nicht die Oberflächen selbst, sondern die für sie typischen räumlichen Periodizitäten abgebildet.

Die zugrunde liegende Theorie soll an dieser Stelle nicht erläutert werden, sie ist beispielsweise in [HENZ94] ausführlich dargelegt. Wichtig für uns ist die hier gültige zweidimensionale Version der Bragg-Bedingung, welche besagt, dass die Projektion des Differenzvektors der Wellenzahlen von senkrecht einlaufendem und gestreutem Elektron auf die untersuchte Oberfläche ein Vektor aus dem reziproken Gitter einer der dort vorkommenden periodischen Oberflächenstrukturen sein muss (siehe auch Abbildung 3-11). Entscheidend ist außerdem für das Experiment, dass bei senkrechtem Einfall der Elektronen und Betrachtung des Schirms in Elektroneneinfallsrichtung, was bei LEED den Normalfall darstellt, das Beugungsmuster genau der Superposition der zweidimensionalen reziproken Gitter von den auf dem Substrat vorkommenden Strukturen entspricht.



**Abbildung 3-11: Veranschaulichung des Prinzips von LEED.** Bei der für diese Arbeit verwendete Anlage schaut der Beobachter durch das eingezeichnete Fenster von außen auf den Leuchtschirm. Bei genügend großem Abstand des Beobachters sieht dieser die Projektion der „Stangen“ des reziproken Gitters in seine Betrachterebene.

LEED stellt damit ein wichtiges und leicht anwendbares Werkzeug zur Analyse größerer periodischer Oberflächenphasen und Adsorbatstrukturen in UHV-Umgebung dar. Zum Teil lassen sich Phasenübergänge von Oberflächenstrukturen mittels LEED sogar in Echtzeit verfolgen. <sup>[KULA97]</sup> Die Schärfe der jeweiligen Beugungsmuster hängt u.a. auch von der Größe der Domänen ab, die von den beugenden periodischen Strukturen auf der



Oberfläche gebildet werden. Erreichen diese nur Durchmesser unterhalb von 10 nm, so führt dies zu unschärferen Reflexmustern.

Während als primäre Information in LEED-Beugungsmustern die zweidimensionalen Periodizitäten in der Oberfläche enthalten sind, kann man durch Variation der Energie auch noch in die dritte Dimension gelangen. Denn auch senkrecht zur Oberfläche ist bei bestimmten Wellenlängen, d.h. Energien, eine zu Abschwächung oder Verstärkung führende Bragg-Bedingung erfüllt. Dies führt zu Helligkeitsschwankungen der Reflexe als Funktion der Elektronenenergie, die weitere Rückschlüsse auf die beugenden Strukturen zulassen. Ein gängiges Verfahren zu deren Auswertung ist der Vergleich mit berechneten Beugungsintensitäten als Funktion der Energie, wobei die hier zu Grunde liegende Atomkonstellation systematisch so lange verändert wird, bis sich eine optimale Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Intensitätsverlauf ergibt. <sup>[HENZ94]</sup>

Auf diese Weise werden, anders als mit dem STM als Abbildungswerkzeug, auch Informationen aus etwas tieferen, nicht unmittelbar exponierten Atomlagen zugänglich. In dieser Arbeit wurden aber keine derartigen Messungen durchgeführt, da die hierfür notwendige verfeinerte Technik erstens noch an keiner der verwendeten Apparaturen verfügbar war, und außerdem die Analyse weiträumigerer Überstrukturen auch nicht Teil der Fragestellung war.

Auch ohne größeren Aufwand können die LEED-Muster aber hinsichtlich ihrer Schärfe und Intensität beurteilt werden, was stets einen schnellen Eindruck von der Güte einer zuvor durchgeführten Präparation vermittelt. Die für LEED notwendigen niederenergetischen Elektronen sind zudem für die Oberfläche unschädlich und verändern weder deren Struktur noch Zusammensetzung - im Gegensatz zu den bei AES gebräuchlichen Primärenergien. Dies, zusammen mit seiner schnellen Durchführbarkeit, machen das Verfahren in erster Linie zu einem wichtigen zusätzlichen Kontrollinstrument in vielen Stadien eines Experiments.

### 3.5.4 Kelvinsonde

#### Elektronenaustrittsarbeitsmessungen an Elektrokatalysatoren

Eine weitere wichtige Kenngröße zur Charakterisierung von Oberflächen ist die Elektronenaustrittsarbeit. Diese spielt in zwei Zusammenhängen eine Rolle. Zum einen steht sie in direkter Relation zur Wechselwirkung von Adsorbaten mit der Oberfläche, spielt also in allen Fragen der Katalyse eine Rolle. Einschränkend sollte man hier allerdings sagen, dass die Austrittsarbeit, zumindest wenn man sie als Kennwert für die gesamte Oberfläche misst, einen integralen Mittelwert darstellt. Stets muss auch die elektronische Situation vor Ort, also am betreffenden Adsorbat, in die Überlegungen mit einbezogen werden.

Die elektronische Struktur von (Elektro-)katalysatoren wird besonders durch solche Fremdatome verändert, deren Elektronegativität deutlich von der des ursprünglichen Elektrodenmaterials abweicht. Für die Charakterisierung derartiger veränderter Oberflächen ist die (*integral* gemessene) Austrittsarbeit eine wichtige Kenngröße. <sup>[KOLB74, PAFF86, GODF93]</sup>

Ferner ist es im Rahmen der Analyse von Elektrodenoberflächen im UHV *nach* elektrochemischen Experimenten ebenfalls üblich, Austrittsarbeitsmessungen durchzuführen. Letztere geben u.a. Hinweise auf mögliche Veränderungen in der elektrochemischen Doppelschicht durch den Emersions- und Transferprozess. Eine notwendige - wenn auch nicht hinreichende - Bedingung für die Unversehrtheit jener Doppelschicht nach einem Transfer ins UHV ist ein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen Austrittsarbeit und dem Potential, bei welchem die Elektrode aus dem Elektrolyten entfernt wurde ("Emersionspotential"). <sup>[STUVE95, SORI96]</sup> Die Realisierung zuverlässiger Austrittsarbeitsmessungen in der UHV/EC-Transferanlage war ein wichtiger Teil der technischen Aufgabenstellung im Rahmen dieser Doktorarbeit. Daher werden die entscheidenden Aspekte in den folgenden Abschnitten kurz zusammengefasst, auch wenn für die vorliegende Dissertation aus Zeitgründen keine

systematischen Messreihen zur Austrittsarbeit von Elektrodenoberflächen mehr durchgeführt werden konnten.

### Austrittsarbeit als Indikator für die Sauberkeit von Oberflächen

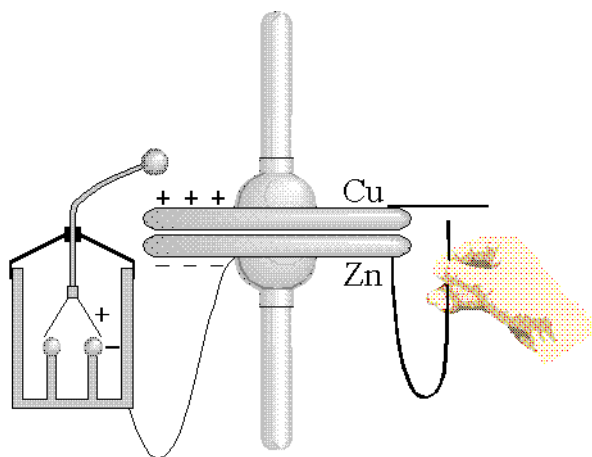
Von der systematischen Veränderung für elektrokatalytische Studien einmal abgesehen, kann die Austrittsarbeit auch ganz allgemein etwas über den Status einer Oberfläche aussagen. Sie reagiert nämlich recht empfindlich auf Adsorbate wie Wasserstoff, <sup>[PEEB82, CHR195]</sup> Sauerstoff <sup>[LAUT94, KOP96]</sup> oder auch Kohlenstoff. <sup>[HENZ94]</sup> Dies hat ebenfalls mit ladungstransferbedingten Dipolmomenten zu tun. Die Kontamination z.B. mit Kohlenstoff oder Schwefel bewirkt auf Edelmetallen ein Absinken der Austrittsarbeit, so dass durch deren Messung eine Kontamination mit diesen Substanzen festgestellt bzw. ausgeschlossen werden kann. In manchen Systemen kann man jedoch nur Änderungen der Austrittsarbeit während eines Experimentes sinnvoll messen, aber auch hier gibt es dann eine Art Sauberkeitstest: Eine saubere Oberfläche zeigt eine ganz typische Reaktion der Austrittsarbeit auf eine angebotene Gasdosis von Sauerstoff oder Wasserstoff, im Falle von Platin z.B. einen deutlichen Anstieg. Ist die Oberfläche jedoch verunreinigt, so fällt dieser Anstieg, abgesehen vom niedrigeren Startwert, deutlich geringer aus. Diese Methode zum Test des Zustandes einer Oberfläche kann beim Fehlen genauerer oberflächenspektroskopischer Analysetechniken im jeweiligen UHV-System durchaus hilfreich sein.

Abgesehen von derartigen Sauberkeitstest ist aber auch die Messung der Austrittsarbeit nach einem elektrochemischen Experiment sinnvoll, um Informationen über Veränderungen an der Oberfläche und/oder Adsorbate zu erhalten.

### Betrieb von Kelvinsonden

Die Elektronenaustrittsarbeit kann direkt durch Gegenfeldexperimente oder auch Photoemission <sup>[HENZ94]</sup> bestimmt werden.\* Weniger aufwändig ist aber die Verwendung einer Kelvinsonde. Gemessen wird in diesem Fall die Kontaktpotentialdifferenz zwischen der Probe und einer Referenzoberfläche, z.B. Gold.

Das Prinzip ist im Grunde sehr einfach, und in Grundzügen (siehe nebenstehende Abbildung) schon von Lord Kelvin im Jahre 1898 eingeführt worden. <sup>[KELV1898]</sup> Aus der zu untersuchenden Fläche und der Referenzfläche wird ein Plattenkondensator gebildet. Die beiden Flächen werden (meist durch Bewegung der Referenzfläche) gegeneinander zum Schwingen gebracht, und die durch diese Modulation der Kapazität entstehenden Wechselströme aufgezeichnet. Durch eine entsprechende Gegenspannung zwischen den beiden Elektroden können diese sogenannten Kelvinströme kompensiert werden, und zwar mit einem Wert, der genau der Kontaktpotentialdifferenz und damit der Differenz der Austrittsarbeiten entspricht.



**Abbildung 3-12: Apparatur, an der Lord Kelvin 1898 das Verfahren zur Messung von Kontaktpotentialdifferenzen entdeckte.**

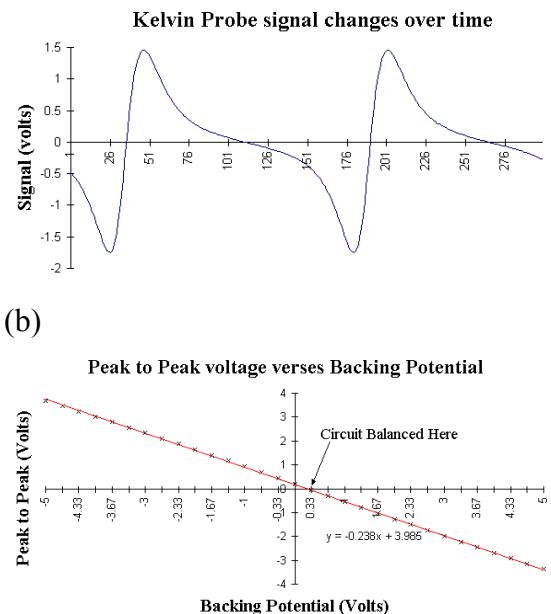
\* Eine weitere Möglichkeit ist die Messung von energetischen Verschiebungen in der Elektronenhülle von adsorbiertem Xenon durch elektronenspektroskopische Techniken (PAX) <sup>[WAND87]</sup>. Sind Details über die genauen Adsorptionspositionen der Xenonatome bekannt, so liefert dies sogar orts aufgelöste Messdaten.

Die Technik ist also prinzipiell einfach, um jedoch exakte, reproduzierbare Messungen durchführen zu können, und das noch unter UHV-Bedingungen, ist ein verhältnismäßig hoher technischer Aufwand nötig.<sup>[BOER73, RITTY81, BAIK89, YAT982]</sup> Die Probleme sind in einer ganzen Reihe von Arbeiten analysiert<sup>[BAIK911, BAIK912]</sup> und nachfolgend gelöst worden,<sup>[BACZ88, BAIK89, BELL95, CHRI95, SCHM94, HADJ95]</sup> daher sollen an dieser Stelle nur die wesentlichen Dinge zusammengefasst werden. Zum einen ist eine Kelvinsonde (bezeichnet die schwingende Referenz mit der zugehörigen Elektronik) empfindlich gegenüber Störungen jeder Art. Alle Störsignale, beispielsweise durch elektromagnetische Einstreuung aus der Schwingungsanregung (piezoelektrisch<sup>[BES76, SCHM94, YAT982]</sup> oder magnetisch,<sup>[BAIK88, BAIK89, KOP96, YAT982]</sup>) die mit der gleichen Frequenz schwingen wie die Referenz, verschieben den Kompensationspunkt und damit die scheinbare Austrittsarbeit. Das gleiche gilt für Streukapazitäten, denn die Referenzelektrode schwingt ja nicht ausschließlich gegenüber der untersuchten Probe, sondern auch gegenüber deren gesamter Umgebung. Dies erzeugt zusätzliche Kelvinsignale.

Sind derartige Störsignale nicht zu vermeiden, was in der Regel der Fall ist, so muss ihr Einfluss zumindest in jeder Messung gleich sein. Dieser ist aber abhängig von der Größe des eigentlichen Kelvinsignals und damit von der mittleren Distanz zwischen Probe und Schwinger. Diese zu messen gibt es drei Möglichkeiten, zwei davon verwenden das Kelvinsignal selbst. Dadurch, dass der Abstand der Platten reziprok in die Kapazität des Plattenkondensators eingeht, enthält das detektierte Kelvinsignal eine Reihe von Oberwellen. Das Verhältnis dieser Oberwellen zueinander hängt bei konstanter Modulation nur vom mittleren Abstand ab, und kann so zu dessen Messung verwendet werden.<sup>[BAUMG88]</sup>

Die zweite Möglichkeit ist, auszunutzen, (a) dass die Amplitude des Kelvinsignals von der Gegenspannung abhängt. Das Prinzip ist in Abbildung 3-13 gezeigt.<sup>[BAIK88]</sup> Führt man die Gegenspannung durch einen bestimmten Wertebereich hindurch und trägt die gemessenen Amplituden dagegen auf, so erhält man eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Spannungsachse durch den Kompensationspunkt geht, also durch die Austrittsarbeitendifferenz zwischen Referenz und Probe. Die Steigung dieser Gerade wiederum hängt bei konstanter Modulation nur vom Abstand ab, und kann so leicht zu dessen Messung dienen. Da die Messdatenerfassung sowieso computer-gestützt erfolgt, ist der hierzu notwendige Aufwand problemlos in die Software zu verlagern.

Die Methode der Geradenberechnung durch mehrere Messpunkte hat einen entscheidenden messtechnischen Vorteil: Man misst stets mit einem guten Signal/Rausch-Verhältnis, und erhält gleichzeitig Austrittsarbeit und Distanz. Versucht man hingegen, den Kompensationspunkt durch Minimierung des Kelvinsignals einzustellen, so misst man zwangsläufig stets im Bereich des schlechtesten Signal/Rausch-Verhältnisses, und die Messung wird entsprechend unscharf.



**Abbildung 3-13:**

**(a) Kelvinsignal bei nicht kompensierter Kontaktpotentialdifferenz.**

**(b) Amplitude des Kelvinsignals als Funktion der Gegenspannung, Geradensteigung ist proportional zum Abstand, Nullstelle entspricht Kontaktpotentialdifferenz.**

Aus [BAIK98, BAIK99].

Die letzte Methode zur Distanzmessung sei der Vollständigkeit halber auch erwähnt: Durch ein der Gegenspannung überlagertes Hochfrequenzsignal kann unabhängig von der Austrittsarfsbestimmung die mittlere Kapazität zwischen Sonde und Probe gemessen werden. Dieses Verfahren ist jedoch schaltungstechnisch ein wenig aufwändiger und kommt entsprechend seltener zur Anwendung.

### **Anwendung der Kelvinsonde im UHV**

Im UHV treten ganz besondere Probleme bei der Arbeit mit Kelvinsonden auf. Zu tun hat dies mit den dort auftretenden Vibrationen durch mechanische Pumpen, den mit freien Elektronen und/oder hohen Spannungen arbeitenden Instrumenten, den isolierenden und damit statisch aufladbaren Flächen (z.B. Keramik) und natürlich den Schwierigkeiten der Signalabschirmung einschließlich der zugehörigen elektrischen Durchführung.

Zu Anfang unseres Projektes wurde für Austrittsarmsmessungen eine piezoelektrisch betriebene Kelvinsonde der Firma *Delta Phi* <sup>[BES76]</sup> verwendet, die jedoch entgegen den Herstellerangaben nicht zuverlässig im UHV zu betreiben war. Probleme gab es u.a. mit der Reproduzierbarkeit der Amplitude und der fehlenden Möglichkeit zur Distanzmessung, so dass ein für unsere Proben nicht akzeptabler Kontakt mit der schwingenden Referenz schwer zu vermeiden war. Ferner zeigte das Gerät starke und nicht reproduzierbare Störsignale aller Art, so dass keine verlässlichen Messungen möglich waren.

Es wurde daher alternativ ein elektromagnetisch betriebenes, voll rechnergestütztes System der Firma *KP Technologies* beschafft, das in beiden beschriebenen UHV-Anlagen verwendet wurde. Das Instrument erlaubt eine Messung der Distanz durch die oben beschriebene Bestimmung der Geradensteigung bei variiertter Gegenspannung, <sup>[BAIK88, BAIK89]</sup> außerdem blieb die Schwingungsamplitude der aus einem vergoldeten Edelstahlstab bestehenden Referenz stets gleich. Bei wiederholter Annäherung dieser Kelvinsonde an ein und dieselbe Probe konnte die Austrittsarbeit mit einer Genauigkeit von etwa 10 mV reproduziert werden – das ist entscheidend beispielsweise für Messungen vor und nach einer Belegung mit einem Fremdmittel oder für den Vergleich zweier Proben. Austrittsarmsänderungen, beispielsweise durch Adsorption aus der Gasphase, sind während eines Messdurchganges mit einer Genauigkeit von besser als 1 mV detektierbar – diese *differentielle* Information ist im Prinzip auch mit einfacheren Aufbauten zu erhalten.

In der vorliegenden Arbeit sind die Austrittsarmsmessungen nur am Rande erwähnt, sie wurden aber routinemäßig zur Kontrolle der Sauberkeit verwendet: Mit Schwefel oder Kohlenstoff kontaminierte Oberflächen zeigen zum einen eine insgesamt geringere Austrittsarbeit, und ferner einen geringeren Anstieg bei Sauerstoff- oder Wasserstoffadsorption.

Messungen zu den vermuteten Zusammenhängen zwischen Fremdmittelbelegungen, Austrittsarbeit und katalytischer Aktivität sind Gegenstand laufender Studien und daher in die vorliegende Arbeit nicht mehr eingeflossen.

### 3.6 Präparationstechniken an Luft

Natürlich ist eine Oberflächenpräparation unter UHV-Bedingungen unter Reinheitsaspekten die eleganteste Vorgehensweise. Der hierfür notwendige technische Aufwand, zusammen mit dem nicht einfachen Transfer zwischen UHV und elektrochemischer Umgebung (siehe Kapitel 3.8) lässt aber in vielen Fällen ein geeignetes Verfahren an Luft weitaus effektiver und unter Zeitaspekten auch ökonomischer erscheinen.

In diesem Kapitel sollen einige solche Möglichkeiten, die auch im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kamen, erörtert werden.

#### 3.6.1 Flammentempern von Einkristallen

##### Prinzip

Auf den ersten Blick ist es sehr einfach: Ein Kristall wird in einer Wasserstoff- oder auch Bunsenbrennerflamme <sup>[CLAV801, BITT96]</sup> zum Glühen gebracht und nachfolgend unter geeigneten Bedingungen abgekühlt. In unserem Fall handelt es sich dabei um einen Platin-Einkristall, bei dem die (111)-Fläche ausgerichtet und poliert ist.

Welche Prozesse aber führen auf diesem Weg dann auch tatsächlich zu einer sauberen Oberfläche? Während des Temperns auf etwa 1300-1800 K erhalten die Oberflächenatome eine recht hohe Beweglichkeit, was wie bei der Präparation im UHV ein Ausheilen von Defekten ermöglicht, bei gleichzeitiger Unversehrtheit der Gitterstruktur im Probenvolumen (der Schmelzpunkt von Platin liegt mit 2045 K immer noch deutlich höher). Bei 1500 K liegt die Diffusionskonstante für den Oberflächentransport bei etwa  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , was zu einer Bewegung von 100 Lagen Pt innerhalb einer Sekunde um  $1 \text{ }\mu\text{m}$  führt. <sup>[BITT96]</sup> Gleichzeitig hilft der Luftsauerstoff, aus dem Probenvolumen an die Oberfläche diffundierende Verunreinigungen wie Kohlenstoff oder Schwefel zu verbrennen. Damit bleibt diese zumindest während des Temperns schon einmal sauber. Verwendet man kohlenwasserstoffhaltiges Gas (z.B. Stadtgas) im Brenner, so ist noch folgendes Detail zu beachten: Der innere, dunkelblau leuchtende Flammenkegel ist zu vermeiden. In diesem Bereich können an der Oberfläche Karbide gebildet werden, bei häufiger und längerer Behandlung kann es sogar zu einem signifikanten Eintrag von Kohlenstoff in das Probenvolumen kommen.

##### Abkühlvorgang

Kritisch ist ferner das Abkühlen bis herab auf Raumtemperatur und die nachfolgende Herstellung der elektrochemischen Experimentbedingungen. Der Bereich um 800 K verdient außerdem besondere Beachtung, da hier die Platinadatome immobil werden. Ein zu schnelles Durchlaufen dieses Temperaturbereichs führt also zwangsläufig zu einem Einfrieren metastabiler Strukturen, wie sie z.B. in Kapitel 3.7.1 in Form von Inseln zu finden sind. Auf der anderen Seite kommen in diesem Temperaturbereich auch die Reaktionen von Kontaminationen mit dem Luftsauerstoff zum Erliegen, gleichzeitig wird  $\text{PtO}_2$  stabil. Um trotzdem wohldefinierte Verhältnisse an der Oberfläche erhalten zu können, bietet es sich daher an, den Abkühlprozess in eine andere Gasatmosphäre zu verlegen. Ein wenig Zeit hat man dafür, da die Probe bei hinreichender Größe auch nach dem Verlassen der Brennerflamme noch einige Sekunden nachglüht, und man so die Chance hat, sie noch vor Erreichen der 800 K-Marke in sicherere Gefilde zu bringen.

Welche Umgebung aber ist für das Durchlaufen des problematischen Temperaturbereiches geeignet? UHV wäre natürlich am günstigsten, die zweitbeste Lösung wäre eine Inertgasatmosphäre. Auch diese aber wird schon allein durch das Einbringen der Probe verunreinigt. Wenn man aber keine ganz saubere Umgebung schaffen kann, so besteht dennoch die Möglichkeit, die Oberfläche gezielt mit einem unproblematischen Adsorbat zu bedecken, welches wiederum die Adsorption von schwerer flüchtigen Substanzen aus der Umgebung

verhindert. Das Unproblematischste ist hier Wasserstoff, da die Wasserstoffbedeckung im Basiselektrolyten bei sauberer Oberfläche stets eine Funktion des Potentials ist (siehe Kapitel CV). Nach Herstellung der Potentialkontrolle hat man damit die gleichen Verhältnisse, wie sie bei zuvor völlig adsorbatfreier Oberfläche geherrscht hätten. Wasserstoff ist außerdem in der Lage, kohlenstoffhaltige Verunreinigungen bei erhöhten Temperaturen zur Desorption zu verhelfen, wie UHV-Experimente gezeigt haben, und er kann damit zumindest teilweise die Rolle des Luftsauerstoffs während des Flammentemperns auch während des Abkühlvorganges übernehmen. Dass ferner die Bildung von Oxiden durch Titration von eventuell vorhandenem Sauerstoff verhindert wird, ist ebenfalls leicht einzusehen.

### **Gesamtprozedur**

Die Vorgehensweise ist damit wie folgt: Die Probe wird, wie beschrieben, einige Minuten in einer Bunsenbrennerflamme geglüht. Sie befindet sich in einer Halterung, die in einem Abstand zur Probe durch einen Normschliffstopfen geführt ist. Der Abstand ist aus Temperaturgründen nötig. Die Probe wird dann zum Abkühlen aus der Flamme schnell in einen Glasbehälter gehängt, gehalten durch den Stopfen. In diesem Glasbehälter befindet sich Wasser oder auch Basiselektrolyt (in unserem Falle meist 0,1 M  $\text{HClO}_4$ ), der von einem Gemisch aus Argon und einigen Prozent Wasserstoff durchsprudelt wird. Dieses Gemisch bildet entsprechend auch die Gasatmosphäre über der Lösung, und umgibt die Probe während des Abkühlvorganges. Wasserstoff ist hierbei hilfreich, um eine Oxidation oder sogar Facettierung der Platinoberfläche zu verhindern, und eventuell bereits gebildete oberflächliche Oxide wieder zu reduzieren. Sobald die Probe hinreichend kalt ist, wird sie in Kontakt mit dem Wasser bzw. Elektrolyten gebracht, wodurch sie dann sehr wirkungsvoll vor weiteren Kontaminationen geschützt wird\*. Die zu untersuchende Kristallfläche weist in den verwendeten Anordnungen stets mit dem Gesicht nach unten, da die elektrochemischen Experimente an Einkristallen in Meniskusordnung (siehe Seite 40) durchgeführt werden. Ist die hierfür vorgesehene elektrochemische Zelle vorbereitet, wird die Probe, geschützt von einem hängenden Tropfen Wasser, rasch in diese überführt. Durch Berührung des hängenden Tropfens mit der dortigen Elektrolytoberfläche erfolgt dann die Herstellung der Meniskusordnung, womit der Weg von der Präparation in der Flamme bis zur elektrochemischen Umgebung vollständig wäre.

### **3.6.2 Jodbedeckung zum Schutz der Oberfläche**

#### **Eigenschaften von Jod auf Platinflächen**

Wie im vorangegangenen Kapitel geschildert, kann ein Platineinkristall nach einer Präparation durch Flammentempern mit einem Tropfen sauberem Wasser vor Verunreinigungen aus der Umgebung geschützt werden, wenn ein Transport der Probe, beispielsweise in eine elektrochemische Zelle, notwendig ist.

Will man aber aus bestimmten Gründen eine Platinoberfläche über längere Zeiträume schützen, z. B. für STM-Aufnahmen an Luft, so benötigt man widerstandsfähigere Schutzfilme. Geschlossene Lagen von Halogenen, z.B. Jod oder Brom, haben sich für diesen Zweck seit langem bewährt. Diese sind in der Lage, andere (evtl. auch präexistente) Belegungen zu verdrängen, und wohldefinierte Oberflächenphasen zu bilden. Damit werden dann sogar an Luft STM-Untersuchungen bis hinunter zur atomaren Skala möglich.<sup>[BITT96, JOHN99]</sup> Zwar sind auf der Halogenschicht u.U. immer noch Kontaminationen vorhanden, diese jedoch sind so schwach gebunden (physisorbiert), dass sie mit der Tunnelmikroskopspitze nicht in störende

---

\* Die Diffusion eventuell auch im Elektrolyten vorhandener Verunreinigungen ist deutlich langsamer als in der Gasphase, so dass die Kontamination sich auf größeren Zeitskalen abspielt.

Wechselwirkung treten. Man kann sich die Wirkungsweise derartiger Schutzschichten etwa vorstellen wie die Teflonbeschichtung einer Pfanne: Es sind zwar Verunreinigungen darauf vorhanden, diese sind aber hochbeweglich und perlen gewissermaßen ab.

Unter UHV-Bedingungen wird ebenfalls, wie auch im Rahmen dieser Arbeit geschehen, bisweilen mit jodbedeckten Platineinkristallflächen gearbeitet. Unter sauberen Vakuumbedingungen tritt hier jedoch die Schutzwirkung gegenüber einem anderen Aspekt in den Hintergrund: Eine thermische Behandlung von Pt(111)-Oberflächen in jodhaltiger Atmosphäre führt zur Akkumulation von Stufen („step bunching“) und damit zur Bildung deutlich breiterer Terrassen. Dies erlaubt dann die Arbeit auch mit weniger gut orientierten bzw. schon recht aufgerauten Einkristallen, die ansonsten einer Untersuchung mit dem STM schlecht zugänglich wären.

Jod ist jedoch in UHV-Kammern ein nur teilweise gerne gesehener Gast, da es sich z.B. an den Kammerwänden niederschlägt und von dort nach und nach wieder ins Restgas einsickern kann - auch wenn dies längst nicht mehr erwünscht ist. Daher wurde haben wir auch im Rahmen von UHV-Messungen Präparation und Jodbelegung *an Luft* durchgeführt und den Kristall nachfolgend über die Probenschleuse ins UHV überführt. Die auf diese Weise eingebrachte Jodmenge ist aufgrund der nur sehr kleinen Probe unkritisch.

### **Vorgehensweise**

Die Präparation an Luft geschieht nach dem folgenden Muster: Der Kristall ist auf einem Platin-Plättchen montiert und wird in eine eigens angefertigte Halterung aus Platindraht und Keramikröhrchen eingesetzt. Darin kann er, mit der zu präparierenden Fläche nach unten, in den äußeren Kegel einer Bunsenbrennerflamme gehalten werden, wo er bis zur Gelbglut gebracht wird. Zum Abkühlen wird er, analog zum oben beschriebenen Abkühlen in Wasserstoffhaltiger Atmosphäre, in ein kleines Glasgefäß gehängt, durch welchen ein Jodhaltiger Argonstrom fließt. Dieser wird auf eine sehr einfache Art und Weise erzeugt: Ein 5 mm dickes Glasrohr ist mit Jodkristallen gefüllt und wird von außen erwärmt. Jod sublimiert und mischt sich in das durchströmende Argon.

Der Luftkontakt des Kristalls ist auch während dieser Prozedur wieder erwünscht: An der Oberfläche durch die erhöhte Temperatur angereicherte Verunreinigungen werden bei Anwesenheit von Sauerstoff oxidiert und damit viel leichter entfernt. Das Jod kann sich auf der noch heißen Oberfläche leicht ausbreiten und die Verdrängung eventuell noch vorhandener Restkontaminationen ist ebenfalls erleichtert. Der Kristall kann nach dem Abkühlen durch die Jodsicht leicht mit sauberen Werkzeugen gehandhabt und in die für nachfolgende Experimente eventuell notwendige Halterung (z.B. für die UHV-Anlage) eingesetzt werden. Eine thermische Behandlung bereits in dieser endgültigen Halterung ist im Allgemeinen nicht möglich, da sie meist aus Metallen bestehen, die den hohen Temperaturen an Luft nicht standhalten und die zu präparierende Oberfläche darüber hinaus mit sublimierenden Fremdmetallen kontaminieren können.

In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde der Kristall nach der Jodbehandlung in einen modifizierten Omicron Standardprobenhalter (siehe Seite 99) aus Tantal eingesetzt, der einen Transfer ins UHV zur Analyse und weiteren Behandlung ermöglichte. Hierbei war dank der schützenden Wirkung des Jods keinerlei Eile geboten, was bei der Arbeit mit Edelmetalloberflächen eine für den Experimentator sehr wohlthuende Ausnahme darstellt.

### **3.6.3 Elektrochemisches Abscheiden von Metallen**

Natürlich ging es in dieser Arbeit nicht vorwiegend um die in den letzten Abschnitten beschriebene Präparation sauberer Pt-Einkristallflächen - deren elektrokatalytischen Eigenschaften sind weitgehend bekannt, und das zentrale Interesse gilt deren Modifikation durch Fremdmetalle. Eine der ältesten elektrochemischen Techniken ist bekanntermaßen die

galvanische Metallabscheidung aus entsprechenden Salzlösungen. Diese kann man zum einen anwenden, um dicke und möglichst raue Schichten von Platin, Ruthenium oder beidem gleichzeitig auf leitenden Substraten abzuschcheiden. Mit derartigen Präparationstechniken haben wir ganz am Ende dieser Arbeit begonnen, und die Untersuchungen laufen weiter. Die ersten Ergebnisse sind in Kapitel 7 zusammengestellt.

Zur Modifikation von glatten Einkristallflächen durch Fremdmetalle können aber zum anderen auch sehr dünne Schichten elektrochemisch abgeschieden werden, wobei hier zwei grundsätzliche Fälle zu unterscheiden sind: Abscheidung oberhalb oder unterhalb des zum jeweiligen Metall gehörenden Nernstpotentials.<sup>[HVST98]</sup> Aus den Zeiten der Polarographie, in denen die Potentiale mit zur heutigen Konvention umgekehrtem Vorzeichen aufgetragen wurden, stammen die folgenden Begriffe: opd-Abscheidung (over potential deposition), die ‚normale‘ Metallabscheidung kathodisch (also unterhalb) des Nernstpotentials bezeichnend, und upd-Abscheidung (under potential deposition), bei der geringe Mengen eines Fremdmetalls auch auf der anodischen Seite des Nernstpotentials abgeschieden werden können. Die mit upd-Verfahren gewonnenen Oberflächenstrukturen sind zu einem eigenen Forschungszweig geworden, und sind zum Teil auch für die Elektrokatalyse von Bedeutung. Entscheidend ist, dass sie in den für die anodische Oxidation organischer Moleküle (Methanol, Ameisensäure, CO...) üblichen Potentialbereichen (50 mV-500 mV) noch stabil sind, und durch ihre jeweilige Verteilung und elektronische Wechselwirkung mit dem Substrat die katalytischen Eigenschaften verbessern können. Typische Beispiele für katalytisch aktivierende upd-Metalle auf Platin sind Zinn (siehe Abschnitt 2.1.4), Blei<sup>[XIA93, BOR93, BOR94]</sup> und Wismuth,<sup>[CAMP86, PAFF86, CAMP89]</sup> die bereits in einer Reihe von Arbeiten untersucht wurden. Ruthenium ist jedoch, um Missverständnissen vorzubeugen, kein upd-Metall auf Platin.

Die Abscheidung von Ruthenium kann unter Potentialkontrolle erfolgen, die resultierenden Clusterstrukturen sind für diese Präparationsmethode bereits in einer STM-Studie analysiert worden.<sup>[FRIED95]</sup> Die Potentialkontrolle kann auch durch Wasserstoff als Reduktionsmittel ersetzt werden, den man durch die Abscheidelösung blubbern lässt. Jedoch sind die auf diese Weise erreichten Bedeckungen nicht allzu hoch, und die elektrokatalytischen Aktivitätssteigerungen ebenfalls nur mäßig.<sup>[IWA00]</sup>

### 3.6.4 Spontane elektrochemische Abscheidung von Ruthenium auf Platin

Ruthenium kann, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, auf Platin unter Potentialkontrolle aus Rutheniumhaltigen Lösungen abgeschieden werden, z.B. aus  $\text{RuCl}_3$  oder auch  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ .<sup>[CHRZ99]</sup> Bei Verwendung von  $\text{RuCl}_3$  kommt es zu einem zusätzlichen Phänomen: Man kann eine Abscheidung *ohne* Potentialkontrolle vornehmen, d.h. man setzt die zu modifizierende Fläche einfach ohne weitere Elektroden oder Potentiostat der Rutheniumchloridlösung aus. In oxidiert Form wird dann Ruthenium auf der Oberfläche abgeschieden, und kann dort durch einen nachfolgenden Reduktionsschritt (d.h. Einstellung eines Potentials zwischen 0 und 100 mV in Rutheniumfreier Lösung) *chemisch* und *strukturell* gefestigt, d.h. vom oxidierten in den metallischen Zustand überführt werden.<sup>[IWA00]</sup> Die abgeschiedene Menge kann gut durch die Expositionszeit und die  $\text{RuCl}_3$ -Konzentration reguliert werden, die für die Abscheidung nötigen Zeiträume bewegen sich in der Größenordnung von Minuten, so dass die Dosierung bei der Präparation von Modellelektroden leicht fällt. Eine Möglichkeit zur Verlangsamung der Mengenzunahme und Begrenzung der Ru-Menge ist ein Zusatz von  $\text{HClO}_4$  zur  $\text{RuCl}_3$ -Lösung.<sup>[IWA00]</sup>

Die mit der open-circuit-Methode erreichbaren Belegungen sind begrenzt, viel mehr als 50 % Bedeckung ist nicht zu schaffen. Eine Steigerung kann aber erreicht werden, indem man die Adsorptionsprozedur nach dem oben beschriebenen Reduktionsschritt wiederholt.



Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde auf diese Weise stichprobenartig eine Pt(111)-Oberfläche mit Ruthenium belegt, jedoch ohne den abschließenden Reduktionsschritt. Nach einem Transfer ins UHV wurde deren Struktur dann mit dem STM und nachfolgend mit AES untersucht. Näheres über diese Untersuchungen und eine parallel zu dieser Arbeit in der Gruppe durchgeführte Messreihe zur Abhängigkeit der elektrokatalytischen Aktivität von der Rutheniumbedeckung auf diese Weise präparierter Pt(111)-Flächen in Kapitel 5.2.

### **3.7 Jod auf Pt(111) als einfach zu studierendes Testsystem**

Die Belegung von Platineinkristallen mit Jod macht diese, wie bereits in Kapitel 3.6.2 erläutert, deutlich unempfindlicher gegenüber Verunreinigungen und erleichtert damit die experimentelle Handhabung. Die Präparation kann an Luft erfolgen, und der Transfer zur Analyse ins Vakuum stellt keine besonderen Anforderungen an das Schleusensystem. Die Oberflächen sind ferner einer Untersuchung mit dem STM bis hinunter zu atomaren Skalen sehr gut zugänglich, weshalb unsere ersten UHV-STM-Untersuchungen an Pt(111) an jodbelegten Proben erfolgte, obgleich es hierzu in der Literatur bereits einige Daten gab. [WIECK84, SCHA89, VOG92]

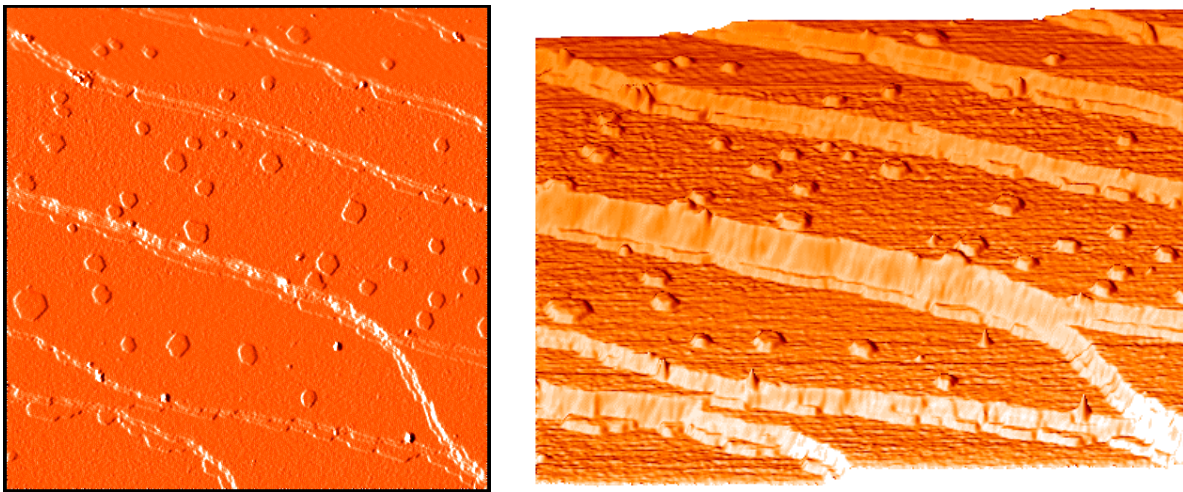
Im folgenden Abschnitt werden einige morphologische Phänomene vorgestellt, die mit dem STM vor und nach thermischen Behandlungen zu beobachten waren, während der Abschnitt danach kurz auf die von Jodatomen auf Pt(111) gebildeten kommensurablen atomaren Überstrukturen eingeht.

Die Bilder in beiden Abschnitten wurden bereits in [JOHN99] vorgestellt.

#### **3.7.1 Ausheilen von Adatominseln**

Dieser Abschnitt betrachtet die Morphologie, die durch die Tempern von Pt(111)-Oberflächen in Jodhaltiger Atmosphäre entsteht. Dabei liegt das Augenmerk diesmal auf der Form der Terrassen und dem Verhalten von Adatominseln bei thermischer Behandlung im UHV. Die Probe wurde in einer Flamme getempert, und nachfolgend in der in Abschnitt 3.6.2 beschriebenen Mimik zur Jodadsorption *rasch* abgekühlt. Die Abkühlgeschwindigkeit war vor allem durch die geringe Größe des in dieser Messreihe verwendeten Einkristalls (siehe Ende von Kapitel 3.2.2) möglich. Entscheidend ist die Temperatur, bei der Adatome sich leicht von den Stufenkanten lösen können und damit auch Inseln auf den Terrassen nicht mehr stabil sind. Es ist also ein zweidimensionales Gas von frei beweglichen Adatomen auf der Oberfläche vorhanden, wobei Jod- und Platinatome sich vermischen. Kühlt man die Probe nun ab, so werden bestimmte zufällig gebildete Cluster oder kleine Inseln aus Platinatomen plötzlich stabil, und die Anlagerung weiterer Atome wird möglich. Ein Großteil der Adatome wird zwar von den Stufenkanten der großen Terrassen eingefangen,<sup>[PIMP985]</sup> und auch kleinere Cluster sind oft noch so beweglich, dass sie sich ebenfalls an diese Kanten anlagern.

Kühlt man die Probe jedoch, wie in unserem Fall, sehr rasch ab, so sind die kleinen Inseln nicht mehr schnell genug, um die aufsteigenden Stufen zu erreichen, und stellen daher ihrerseits stabile Keime dar, die durch Anlagerung weiterer Adatome anwachsen bzw. bei Begegnungen untereinander zusammenlaufen (Koaleszenz). Die aus einem solchen Szenario resultierende Morphologie ist in Abbildung 3-14 zu sehen.



**Abbildung 3-14:** UHV-STM-Aufnahme einer Pt(111)-Fläche, die mittels Flammtempern an Luft und Abkühlen in jodhaltiger Argonatmosphäre präpariert wurde. Rascher Abkühlprozess hat zur Bildung von Adatominseln auf den Terrassen geführt. Durch „step-bunching“<sup>[PIMP986]</sup> sind die meisten Stufen höher als eine Kristalllage.

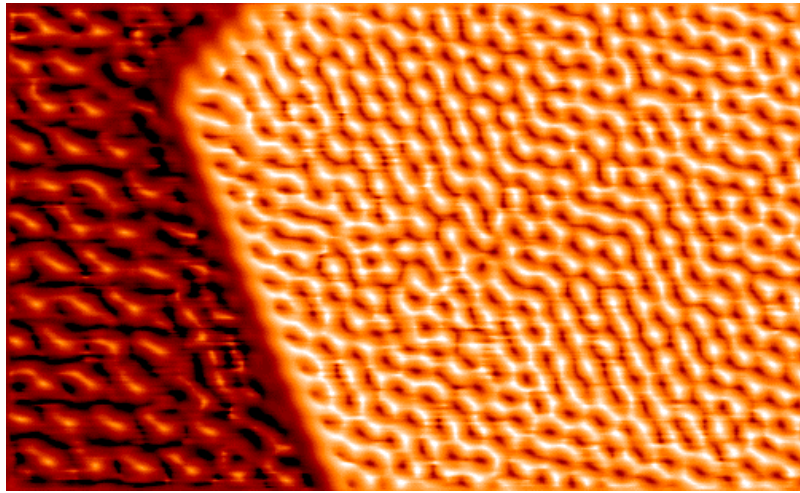
**Links:** Darstellung durch virtuelle Lichtquelle von links,

**Rechts:** 3D-Ansicht. Bildgröße: 233×233 nm<sup>2</sup>, Tunnelparameter: -4V und 5 nA

Die Oberfläche ist sowohl in Aufsicht mit virtueller Lichtquelle von links als auch als dreidimensionale Ansicht abgebildet. Man sieht klar, dass die Stufenhöhen stets ein vielfaches der Inselhöhe betragen. Dies ist eine Folge des „step-bunching“<sup>[PIMP986, YOON95]</sup> welches bei thermischer Behandlung in jodhaltiger Atmosphäre stets beobachtet wird. Ferner erkennt man, dass die Stufen an ihrer Unterkante durch einzelne „Halbinseln“ dekoriert sind, die vermutlich auf die gleiche Weise entstanden sind wie die Inseln auf den glatten Flächen.

Eine atomare Nahaufnahme einer Adatominsel ist in Abbildung 3-15 gezeigt, dort erkennt man auch zwei zu unterschiedlichen Packungsdichten gehörende Jod-Überstrukturen: Auf der tiefer liegenden Terrasse sieht man eine  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -Struktur, die zu einem Bedeckungsgrad von 0,428 gehört, während auf der Insel eine  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase zu sehen ist. Letztere entsteht, wie zu erwarten, bei einem Bedeckungsgrad von 1/3. Damit ist klar: Auf den Inseln ist weniger Jod als auf den großen Terrassen.

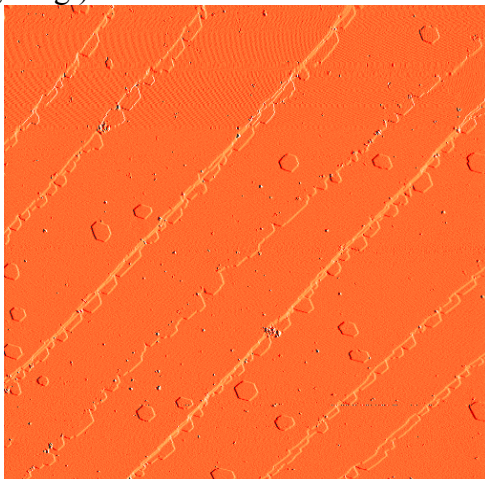
Ob dies mit ihrem Entstehungsprozess zu tun hat oder vielmehr auf ein dynamisches Diffusionsgleichgewicht zurückzuführen ist, sei dahingestellt. Die Abbildung wurde für die gedruckte Darstellung mit der Methode des „statistical differencing“<sup>[PRATT78, HOST96]</sup> behandelt, um sowohl den Höhenunterschied zwischen der Insel und ihrer Umgebung als auch gleichzeitig die beiden atomaren Überstrukturen darzustellen.



**Abbildung 3-15: Atomar aufgelöste STM-Abbildung des Randes einer Adatominsel. Oben auf der Insel geringere Jodbedeckung mit  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Überstruktur (rechte 2/3 des Bildes), unten auf der Terrasse  $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ . Bildbreite: 11,5 nm, Tunnelparameter: -800 mV und 5 nA, Lokale Kontraste wurden künstlich angehoben (siehe Text)**

Eine weitere thermische Behandlung der Oberfläche führt nun zu zweierlei Dingen: Zum einen wird die Jodsicht durch Desorption abgebaut, und die gebildeten Überstrukturen ändern sich. Dies wird im folgenden Abschnitt kurz behandelt.

Zum anderen werden aber auch die Inseln wieder mobiler und lagern sich nach und nach an die Stufenkanten zwischen den großen Terrassen an. Im Falle der Jodbehandelten Oberfläche sieht man das zugehörige Material auch nach der Anlagerung noch im STM-Bild, da die Stufen mehrere Monolagen hoch sind, die aus den Inseln entstehenden Dekorationen jedoch nur eine einzige. Abbildung 3-16 zeigt die Oberfläche nach einem kurzen Tempereschritt auf 460 K, der bereits zu einem Abbau der Inseldichte auf den Terrassen führt. Ein weiteres Erhitzen der Oberfläche, diesmal auf 550 K, führt einerseits zur nahezu vollständigen Desorption des Jods, und andererseits zum Verschwinden der Inseln (Abb. hier nicht gezeigt).<sup>[JOHN99]</sup>



**Abbildung 3-16: Effekt einer kurzen Temperaturerhöhung auf 460 K: Die Adatominseln lösen sich teilweise auf und lagern sich als Dekorationen an die Stufenkanten an. Bildgröße: 370x370 nm<sup>2</sup>, perspektivischer Ausschnitt: 250x250 nm<sup>2</sup>, Tunnelparameter: -4V und 5 nA.**

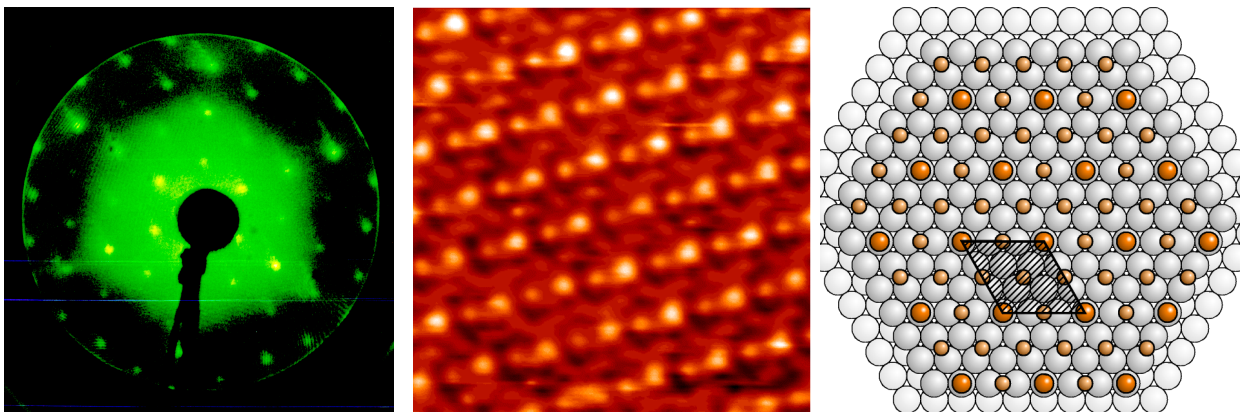


### 3.7.2 Oberflächenphasen von Jod auf Pt(111)

Nach den Aspekten zur Morphologie von Jod-modifizierten Pt(111)-Flächen auf der höheren nm-Skala soll nun kurz auf die Art und Weise eingegangen werden, in der sich die Jodatome, je nach Bedeckung, auf dem Substrat anordnen.

Dabei werden die Betrachtungen der Übersicht halber auf die drei wichtigsten Strukturen reduziert, die sich auch durch Elektronenbeugung (LEED, siehe Abschnitt 3.5.3) leicht voneinander unterscheiden lassen. Da sie zu verschiedenen Bedeckungsgraden gehören ( $4/9$ - $1/3$ ), gehen sie durch thermische Behandlung, die neben den im vorangegangenen Abschnitt betrachteten Ausheilprozessen zu Joddesorption führt, sukzessive auseinander hervor. Die Phasenübergänge können dabei *in vivo* und in Echtzeit mittels LEED beobachtet werden.

In atomar aufgelösten STM-Bildern kann man durch Vergleich der „Helligkeit“ der abgebildeten Jodatome deren Geometrie im Bezug zum Substrat abschätzen. Dabei geht man vereinfachend davon aus, dass diese sich wie Kugeln verhalten, mit einer scheinbaren Höhe in STM-Bildern entsprechend ihrer Adsorptionsgeometrie (Mulden-, Brücken- oder on-top-Platz). Zusammen mit der bekannten Orientierung der Elementarzelle und einigen Symmetrieanahmen lassen sich damit Modelle für die verschiedenen Oberflächenphasen aufstellen. [SCHA89, CHANG91] Diese sind durch spätere Tensor-LEED-Analysen qualitativ bestätigt und quantitativ präzisiert worden. [SAIDY99]



**Abbildung 3-17: Von Jod auf Pt(111) gebildete 3x3-Oberflächenphase**

**Links: LEED-Beugungsmuster, Elektronenenergie 60 eV,**

**Mitte: UHV-STM-Abbildung der 3x3-Struktur mit atomarer Auflösung, 66×66 Å Bildgröße, Tunnelparameter: 400 mV und 10 nA,**

**Rechts: Strukturmodell für die 3x3-Oberflächenphase. Die großen Kreise stellen die obersten zwei Lagen des Platinsubstrates dar. Jod-Adatome sind durch die kleineren Kreise in der dritten Lage repräsentiert, und ihr Durchmesser entspricht der relativen Helligkeit im STM-Bild, welche wiederum von der Art des Adsorptionsplatzes abhängt (on-top oder zweifacher Brückenplatz)**

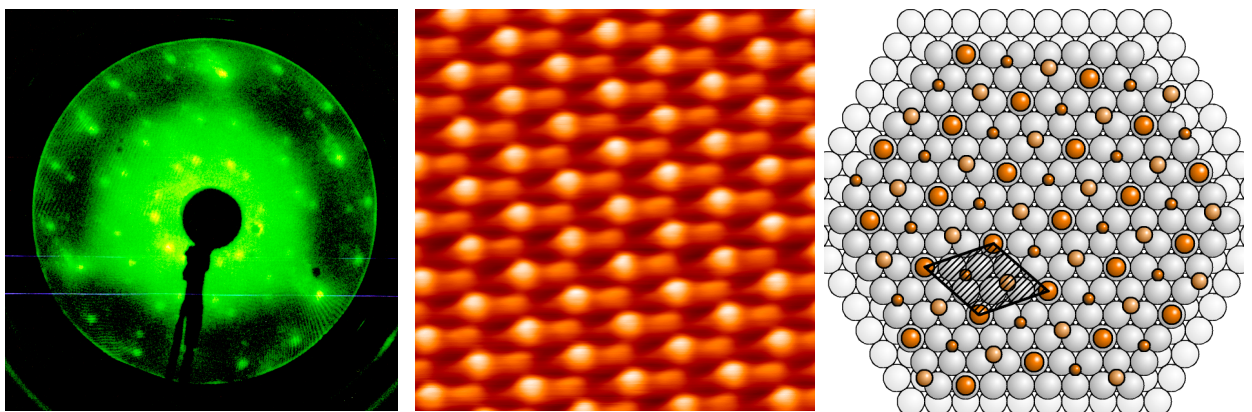
Beginnen wir mit den Betrachtungen mit der Jodreichsten Phase, die nach dem Einbringen ins UHV auf der Oberfläche zu finden ist. Man sieht im LEED ein  $3\times 3$ -Muster (Abbildung 3-17, links), welches mit einer entsprechenden im STM abzubildenden Oberflächenstruktur (Abbildung 3-17, Mitte) einher geht. Allerdings können sich auf der Oberfläche bei Beobachtung eines  $3\times 3$  LEED-Musters auch noch eine andere Variante dieser Überstruktur sowie Domänen einer weiteren, weniger symmetrischen finden [JOHN99]. Hierauf soll an dieser Stelle aber nicht weiter eingegangen werden.

Ein Strukturmodell zu dieser Phase ist in Abbildung 3-17 wiedergegeben: Die  $3\times 3$ -Elementarzelle enthält 4 Jodatome, eines auf einem on-top-Platz, also genau über einem Sub-

stratatom, die anderen auf drei benachbarten zweifach Brückenplätzen. Die resultierende Bedeckung ist  $4/9=0,444$ . Die tatsächliche Bedeckung dürfte im Allgemeinen etwas höher liegen, was auch zu den weiteren beobachtbaren Überstrukturen auf der frisch präparierten Oberfläche führt. Diese puffern gewissermaßen das überschüssige Jod ab, welches nicht mehr in der geschlossenen  $3\times 3$ -Lage Platz findet.

### Phasenübergänge bei Temperaturerhöhung

Eine thermische Behandlung der Oberfläche bei 420 K unter LEED-Beobachtung führt zu einem schlagartigen Phasenübergang in eine  $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -  $R19,1^\circ$ -Überstruktur. Das entsprechende Reflexmuster sieht man in Abbildung 3-18 links. Sofort nach dem Wechsel des Beugungsmusters wurde bei diesem Experiment die Probenheizung abgeschaltet um weiteren Jodverlust zu vermeiden. Ein nach dem Abkühlen aufgenommenes STM-Bild ist in der Mitte von Abbildung 3-18 gezeigt, nebenstehend das zugehörige Modell. Zwei der drei Atome in der Elementarzelle sitzen auf on-top-Plätzen, das dritte in einem dreifachen Muldenplatz. Letzteres wird aus Gründen der gleichmäßigen Packung und der Symmetrie eher postuliert, als dass es im STM zu sehen wäre. Die Struktur ist um  $19,1^\circ$  gegenüber dem Platinsubstrat verdreht, weshalb es von ihr auch 2 Domänen gibt, die wiederum gegeneinander um  $20,8^\circ$  verdreht sind. Dies manifestiert sich auch im LEED-Muster, worin die Reflexe allesamt gepaart erscheinen. Keimt die Überstruktur an zwei Stellen gleichzeitig mit unterschiedlicher Orientierung, so kann man auch auf ein und derselben Terrasse beide Variationen der Oberflächenphase finden.<sup>[JOHN99]</sup> Die Bedeckung beträgt hier  $3/7=0,429$ . Es sind also nur etwa 1,5 % weniger Jodatome auf der Oberfläche.



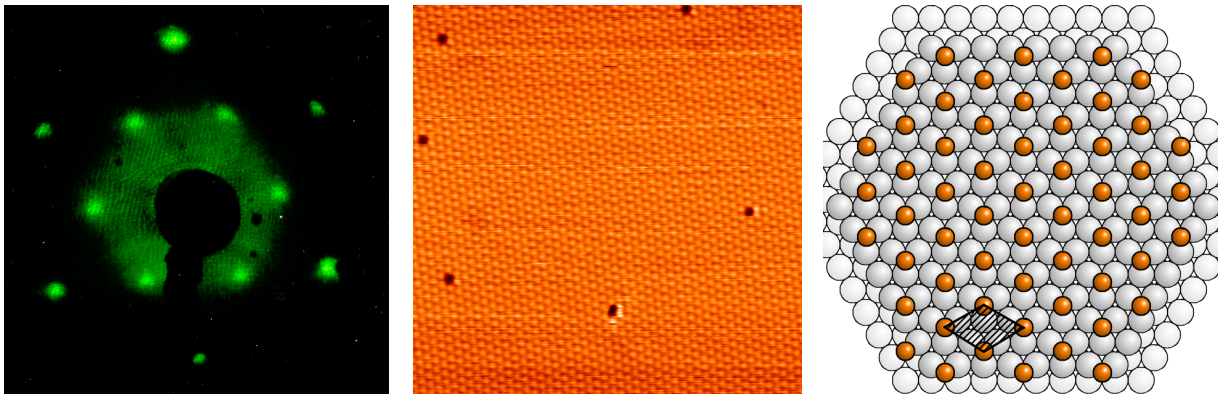
**Abbildung 3-18: Geringere Jodbdeckung nach thermischer Desorption bei 420 K führt zu weniger dicht gepackter  $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ -  $R19,1^\circ$ -Überstruktur.**

**Links: LEED-Reflexmuster, Elektronenenergie 60 eV,**

**Mitte: Atomar aufgelöste STM-Aufnahme, Es sind nicht alle Jodatome zu sehen (siehe Modell). Bildgröße  $3\times 5$  nm, Parameter: -200 mV und 5 nA**

**Rechts: Strukturmodell, die größeren, etwas helleren Kreise stellen wieder die ersten beiden Lagen des Platinsubstrates dar. Die kleinen, dunkleren repräsentieren, ihrer Größe entsprechend, die verschiedenen koordinierten Jodatome.**

Weitere thermische Desorption des Jods unter LEED-Beobachtung, diesmal bei 460 K, führt zur Ausbildung einer typischen  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Überstruktur. Im STM-Bild (Abbildung 3-19) sieht man die sehr gleichmäßige Anordnung der Jodatome, unterbrochen lediglich durch vereinzelte Fehlstellen. Das zugehörige Modell ist denkbar einfach: Je Elementarzelle sitzt ein Atom in einem dreifachen Muldenplatz.<sup>[FRA93]</sup> Hier ist die Bedeckung mit  $1/3$  nun immerhin um 10 % geringer als in der zuvor beschriebenen Struktur. Die problemlosen Übergänge der verschiedenen Jod-Überstrukturen ineinander zeigen, dass das Jod zwar bestimmte Symmetrien hinsichtlich seiner Bindungsposition dem Substrat gegenüber anstrebt, es in seinen Bindungsmöglichkeiten aber vielfältig ist.



**Abbildung 3-19:** Nach Erhöhung der Temperatur um weitere 40 K auf 460 K: Ausbildung der abermals jodärmeren  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Überstruktur.

**Links:** LEED-Reflexmuster, Elektronenenergie 60 eV,

**Mitte:** Atomar aufgelöstes STM-Bild der  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Phase, alle Atome sind gleich hell und sitzen damit auf gleichartigen Adsorptionsplätzen. Einzelne Fehlstellen durch desorbierte Jodatome sind zu erkennen. Bildausschnitt 18,8 nm. Parameter: -400 mV und 1 nA.

**Rechts:** Strukturmodell, alle Jodatome sitzen auf dreifach koordinierten Muldenplätzen.

Außerdem ändern sich mit den Oberflächenphasen auch die Bindungsstärken des Jods zum Substrat, was sich in den steigenden jeweils für den Phasenübergang nötigen Desorptionstemperaturen manifestiert. Um Jodatome aus der  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Phase mit signifikanter Rate herauszulösen, sprich die Jodsicht endgültig zu entfernen, war sogar eine Temperatur von 550 K nötig. Ohne diese wachsende Stabilität der Jodphasen auf Pt(111) mit sinkender Bedeckung wäre deren Präparation auch mit Sicherheit deutlich weniger trivial, und es gäbe außerdem mehr Koexistenzen.

### 3.7.3 Zusammenfassung Abschnitt 3.7

An jodbedeckten Oberflächen lassen sich sowohl morphologische Phänomene auf nm-Skala wie auch atomare Oberflächenphasen auf atomarer Ebene anschaulich studieren. Die Jodsicht führt zur Ausbildung breiter, durch Mehrfachstufen getrennter Terrassen, auf denen sich bei raschem Abkühlen während des Präparationsvorganges Adatominseln befinden. Thermische Behandlung führt einerseits zur Umwandlung der Adatominseln in Stufendekorationen und andererseits zu Phasenübergängen in den Oberflächenstrukturen durch Joddesorption. Jeweils unterschiedliche Bindungsstärken des Jods in einzelnen Oberflächenphasen erlauben auf diesem Weg deren separate und sukzessive Präparation.

## **3.8 Kombination von Elektrochemie und Oberflächenanalytik**

### **3.8.1 Einleitung**

Wie bereits in Kapitel 3.3 erörtert, gibt es eine ganze Reihe von Möglichkeiten, die Vorgänge an Oberflächen auch unter elektrochemischen Bedingungen zu überwachen. Naturgemäß aber lassen sich nicht alle spektroskopischen Techniken bei Anwesenheit von Wasser anwenden - vor allem natürlich keine, die freie Elektronen erfordern, wie z.B. die bereits ausführlich diskutierte Augerspektroskopie. Auch die Tunnelmikroskopie wird zwar mittlerweile standardmäßig unter elektrochemischen Bedingungen betrieben, gerade für Platinoberflächen ist dies aber mit großem Aufwand verbunden.

Trotz der in den folgenden Abschnitten erläuterten Probleme bietet es sich daher im Rahmen vieler Fragestellungen an, die Präzision, welche die Verfahren zur Oberflächenanalytik und -präparation im UHV bieten, sowie die Erfahrungen, die damit im Laufe der letzten Jahrzehnte gesammelt wurden, auch in der Elektrochemie zu nutzen.

Zwei Klassen von Experimenten sind in diesem Zusammenhang zu unterscheiden:

1. Eine Modelloberfläche wird im UHV präpariert und mit den dort zur Verfügung stehenden Methoden präzise auf Struktur und Zusammensetzung untersucht. Nachfolgend wird sie in eine elektrochemische Zelle gebracht und dort auf ihre Eigenschaften als Elektrode unter den jeweils interessierenden Bedingungen hin untersucht.
2. Man will die Zusammensetzung und Struktur der Elektrodenoberfläche und ihrer Adsorbate in einem bestimmten Stadium eines elektrochemischen Experimentes ex situ im UHV untersuchen. Hierfür wird auf geeignete Art und Weise die Elektrode aus der elektrochemischen Umgebung entnommen und in eine UHV-Kammer zur Analyse gebracht.

Natürlich können beide Arten von Experimenten auch kombiniert werden, d.h. man präpariert und analysiert eine Elektrode im UHV und bringt sie dorthin nach der elektrochemischen Charakterisierung zur abermaligen Analyse zurück.

Ein gängiges Verfahren zur Analyse elektrokatalytischer Vorgänge ist die elektrochemische in-situ-FTIR-Spektroskopie. Mit ihr lassen sich viele adsorbierte Reaktanden, Zwischen- und Endprodukte, sowie z.T. auch flüchtige Spezies (z.B. gelöstes Kohlendioxid) nachweisen. Hier sind sowohl qualitative Informationen, wie die Adsorptionsgeometrie und die chemische Zusammensetzung des Adsorptionsplatzes, als auch quantitative Daten (mit begrenzter Genauigkeit<sup>[VILLE95]</sup>) zu gewinnen.

Speziell im Rahmen dieses Projektes bestand daher die Aufgabenstellung, solche in-situ-FTIR-Experimente (siehe Kapitel 3.3.6) auch an im UHV präparierten Modellelektroden vorzunehmen, was besondere Randbedingungen für das neu aufzubauende UHV/EC Transfersystem mit sich brachte.

### **3.8.2 Transferproblematik**

#### **Technische Grundvoraussetzungen**

Dass die Kombination von Elektrochemie und UHV nicht unproblematisch ist, sieht man schon allein anhand der Tatsache, dass eine Vakuumumgebung für Experimente mit Flüssigkeiten denkbar ungeeignet ist. Die saubere Gasphase, die auch in der Elektrochemie notwendig ist, vor allem bei Experimenten in Meniskusanordnung, wird dort durch Bereitstellung einer Inertgasatmosphäre gewährleistet. Eine solche Inertgasatmosphäre kann denn auch als Brücke zwischen elektrochemischer Umgebung und UHV dienen, indem man ein geeignetes Schleusensystem vorsieht, welches sich sauber von Atmosphärendruck auf UHV

abpumpen lässt. Zu keinem Zeitpunkt darf die Probenoberfläche unmittelbaren Kontakt mit Luft haben, wenige ppm von Kohlenwasserstoffen reichen aus, um sie in Sekundenbruchteilen mit kohlenstoffhaltigen Adsorbaten zu kontaminieren. Dies würde dann sowohl zu verschlechterten oder zumindest veränderten Eigenschaften in elektrochemischer Umgebung in der einen Transferrichtung führen als auch zu einer starken Verfälschung der Adsorbatzusammensetzung und -struktur beim Rücktransfer zur Analyse im UHV.

Außerdem müssen alle Teile, mit denen die Probe und ihre Halterung in Kontakt kommen, ebenfalls extrem sauber sein. Beim Abpumpen der Schleuse muss ferner beachtet werden, dass keine organischen Substanzen, beispielsweise aus ölgedichteten Drehschieberpumpen, auf die Probe gelangen können. Die Turbomolekularpumpen, die beim Normalbetrieb eine unüberwindliche Barriere für Kontaminationen aller Art darstellen, helfen hier während des Abpumpvorganges wenig. Bis hinunter in den Millibarbereich muss also ein geeignetes Pumpsystem vorhanden sein, aus dem keine Verunreinigungen ins Restgas gelangen können.

Ferner sollte das verwendete UHV-System eine Entnahme der Probe(n) ohne Belüftung der Kammer erlauben - dies ist nicht immer selbstverständlich, denn eine am Manipulator fest montierte Probe erlaubt eine bessere Kontrolle der Temperatur, macht keine Probleme bei der Reproduzierbarkeit von Positionierungen für spektroskopische Messungen, und gewährleistet zudem einen für die meisten Methoden notwendigen zuverlässigen elektrischen Kontakt.

### **Trockenheit der Probe beim Rücktransfer**

Beim rückwärtigen Transfer der Elektroden nach einem elektrochemischen Experiment zurück ins UHV ist weiter zu beachten: Man sollte nicht zu viel Wasser mitbringen. Denn flüssiges bzw. nach begunnenem Abpumpen eisförmig gewordenes Wasser kann die Abpumpzeit drastisch verlängern und damit die für die nachfolgende Analyse erwünschte Unversehrtheit der Oberflächenverhältnisse gefährden. Am einfachsten hat man es hier, wenn die Probe als Blech ausgeführt ist, welches keine Meniskusanordnung benötigt und senkrecht von oben als ganzes in die Lösung getaucht werden kann.<sup>[LIAN93, DALB941, DALB942]</sup> Beim Herausziehen bleibt dann nur ein verschwindend dünner Wasserfilm auf der Oberfläche. Leider aber sind solche Anordnungen nur mit polykristallinen und im UHV von allen Seiten präparierbaren Elektroden möglich, die Arbeit mit Einkristallen und durch Ionenbeschuss gereinigten Legierungen hingegen erzwingt die experimentell schwieriger handzuhabende Meniskuskonfiguration. Die Probe muss dann entweder in geeigneter Weise (z.B. durch Herausdrehen<sup>[KOLB87, KOLB90]</sup>) vom Elektrolyten gelöst werden, so dass nur minimale Wassermengen darauf zurückbleiben, oder es ist eine Vorrichtung zum Absaugen restlicher Flüssigkeit von der Probenoberfläche vorzusehen.<sup>[SUNG97, CHRZ991]</sup>

### **Veränderungen an der Oberfläche auf dem Weg ins UHV – zusätzliche Adsorbate**

Die UHV-Analyse von Elektrodenoberflächen nach einem elektrochemischen Experiment birgt aber noch einige zusätzliche Tücken, die an dieser Stelle ebenfalls erläutert werden sollten. Die Oberfläche ist nach dem Verlassen der elektrochemischen Umgebung mit einem Wasserfilm bedeckt und damit vorerst vor Verunreinigungen geschützt. Es herrschen aber auch in Inertgasatmosphäre keine dem UHV vergleichbaren Bedingungen, und außerdem gelangen aus dem Elektrolyten heraus diverse Substanzen in die Gasphase. Vor allem bei Oxidationsexperimenten können so z.B. je nach Lösungszusammensetzung Methanol, Kohlenmonoxid oder Ameisensäure verdunsten und sich an Oberflächen in der Nähe der Probe niederschlagen – so auch am Probenhalter, oder der Seitenfläche der Probe. Von dort desorbieren sie bei Raumtemperatur nur sehr langsam wieder, so dass die zu untersuchende Probenoberfläche aus ihrer unmittelbaren Umgebung heraus während des Abpumpvorganges kontaminiert werden kann. Besonders kritisch sind hier die mittleren Druckbereiche während des Abpumpens, in denen bereits verstärkt Desorption stattfindet, die mittlere freie Weglänge



aber noch nicht von Wand zu Wand reicht. Durch intermolekulare Kollisionen können so auch Adsorbate auf die Probenoberfläche gelangen, die zuvor von Flächen außerhalb ihrer Sichtlinie desorbiert sind. Bildlich kann man sich die Probe während des Abpumpens also von einer Art Wolke umgeben vorstellen. Vor allem die Anwesenheit von Wasser im Restgas nach elektrochemischen Experimenten verstärkt durch sogenannte *knock-off*-Effekte,<sup>[SOR196]</sup> also Stoßdesorption, die Anreicherung teils unerwünschter Substanzen in der Gasphase.

Man muss also festhalten: nicht alle nach einem elektrochemischen Experiment auf einer Oberfläche gefundenen Adsorbate sind zwangsläufig auch auf dieses zurückzuführen.

### **Desorption von Adsorbaten und Umladung in der Doppelschicht**

Ein weiteres Problem in diesem Zusammenhang ist auch das Verhalten von Wasser: Während des elektrochemischen Experimentes befindet sich an der Elektrodenoberfläche je nach Elektrode, Elektrolyt und Potential ein Gemisch von diversen Adsorbaten, meist wird eine geschlossene Schicht gebildet. Es ist in einer Reihe von Experimenten nachgewiesen worden, dass sich unter bestimmten Bedingungen diese Schicht tatsächlich unversehrt zur Analyse ins UHV transferieren lässt,<sup>[BOR931, BOR932, DALB941, DALB942, BOR941, BOR942, STUVE95, SOR196]</sup> z.B. wenn es sich dabei um eine komplette Lage CO handelt. Schwierig wird es hingegen schon, wenn in dieser Schicht auch Wasser enthalten ist. Denn dieses desorbiert von den meisten Edelmetalloberflächen im UHV schon bei 160 K, und hinterlässt somit bei Raumtemperatur Lücken in der zu untersuchenden Adsorbatschicht zurück. Diese Lücken erlauben dann eine Umordnung der Oberfläche, meist zu einer weniger dichten Packung. Damit können sich dann auch die Bindungsverhältnisse gegenüber denen während des elektrochemischen Experiments drastisch ändern und so das Ergebnis der Analyse verfälschen.

Abgesehen der Desorption flüchtiger Spezies im UHV kann sich auch unmittelbar nach der Emersion, allein durch die fehlende Potentialkontrolle einiges an der Oberfläche ändern. Borup und Stuve haben bei Experimenten mit adsorbiertem Blei Umladungen in der elektrochemischen Doppelschicht nach Verlust der Potentialkontrolle festgestellt.<sup>[BOR931, STUVE95]</sup> Zwar bleibt natürlich die Oberfläche als ganzes elektrisch neutral, lokal können sich aber die Ladungsverteilungen hingegen schon ändern, z.B. durch Umordnung von Dipolen etc.. Dabei kommt es dann auch zu Verschiebungen in den Populationen von Pb und  $Pb^{2+}$ , was einer Änderung des effektiven Potentials der Elektrode in der späteren UHV-Umgebung entspricht. Nur bei genau einem Potential kann man die Probe aus der Lösung ohne Änderung der Oberflächenverhältnisse bis ins UHV transferieren, wie die Autoren nachwiesen.

In jedem Fall muss man also auch bei einem technisch einwandfreien und sauberen Transfer damit rechnen, dass die Verhältnisse bei der Analyse im UHV nicht mehr mit denen im Elektrolyten unter Potentialkontrolle übereinstimmen, so dass den entsprechenden Ergebnissen nicht blind vertraut werden kann und man sie stets im Zusammenhang mit anderen, z.B. *in situ* gewonnenen Resultaten kritisch betrachten sollte.

### **3.8.3 Bekannte technische Lösungen für UHV/EC-Experimente**

Es gibt weltweit bereits einige Arbeitsgruppen, die erfolgreich Experimente im UHV und in elektrochemischer Umgebung kombinieren. In einigen dieser Systeme wurde lediglich ein sauberer Transfer von im UHV präparierten Proben in eine Zelle realisiert. Dies kann im einfachsten Fall durch Benetzung der präparierten Probe in der inertgasgefluteten Schleuse mit einem Tropfen Wasser und nachfolgend raschem Einsetzen in eine externe elektrochemische Zelle<sup>[GAST932, GAST942]</sup> geschehen. Anlagen, die beide Transferrichtungen erlauben, sind ebenfalls in einigen Arbeiten beschrieben.<sup>[KOLB87, CHRI89, KAM90, KOLB90, LEU91, LIAN93, BOR931, DALB941, DALB942, SOR196, SUNG97, YAT981, CHRZ991, LEHM99]</sup>

Eins haben alle Transferlösungen zwangsläufig gemeinsam: Der Kontakt der präparierten Probe mit der Lösung geschieht von oben her. Denn die Phasengrenze zwischen dem Inertgas und dem Elektrolyten, die hier überwunden werden muss, verläuft – zumindest bei

Experimenten unter Schwerkrafteinfluss – horizontal. Da in der Regel nur eine Probenfläche präpariert ist, insbesondere bei Einkristallen, ist außerdem eine Meniskusanordnung erforderlich. In einigen in der Literatur beschriebenen Systemen ist die Probe fest mit einer runden Stange verbunden, die aus dem UHV heraus durch ein System von differenziell gepumpten Dichtringen hindurch in eine Schleusenkammer geführt wird.<sup>[BOR931]</sup> In diese kann dann nach einer Flutung mit Inertgas (Argon oder Stickstoff) von unten her die elektrochemische Zelle hereingefahren werden, ebenfalls durch eine geeignete Dichtung. Während des Experimentes bleibt die Probe meistens unbewegt, und die für die Herstellung des Meniskus notwendige präzise Einstellung des Abstandes Probe/Elektrolytoberfläche geschieht durch Bewegung der Zelle. Auch besteht die Möglichkeit, den UHV-Manipulator mit fest montierter Probe aus der Schleuse heraus in die Hauptkammer kommen zu lassen,<sup>[SUNG97, CHRZ991]</sup> so dass keine gedichtete Durchführung zu dieser hin notwendig ist. Hier hat man aber zwei große Nachteile. Erstens braucht man einen Manipulator mit sehr langem Fahrweg, was nicht zuletzt teuer ist. Zweitens, und das ist fast problematischer, wird die Schleuse auf diese Weise bei Analyse und Präparation Teil der Hauptkammer. Durch die zwischenzeitliche Anwesenheit von Flüssigkeit, eventuell sogar angereichert mit Methanol oder CO während elektrochemischer Experimente, gelangen viele Adsorbate über die Gasphase an die Wände der Schleuse und auch an die zum Manipulator gehörenden Flächen. Um dennoch nach dem Rücktransfer schnell wieder brauchbare Vakuumverhältnisse herstellen und auch halten zu können, benötigt man eine enorme Pumpleistung. In den beschriebenen Arbeiten ist hierfür eine mit flüssigem Helium betriebene Kryopumpe eingesetzt worden, ein sehr aufwändiges und auch teures Verfahren.

Eine gute Übersicht über die Möglichkeiten zur Kombination von Elektrochemie und Oberflächenanalytik im UHV findet sich in einer Arbeit von Soriaga und Mitarbeitern.<sup>[SOR196]</sup>

### **3.9 Aufbau einer neuen UHV/EC-Transferanlage**

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel angedeutet, gibt es eine ganze Reihe von Möglichkeiten, UHV-Methoden mit denen der Elektrochemie zu verbinden. Der Aufbau eines neuen Systems für diese Art von Experimenten muss in einem sehr frühen Planungsstadium bestimmte Randbedingungen berücksichtigen, um sich die Optionen für alle im Rahmen der gegebenen Fragestellung anzuwendenden Messmethoden offen zu halten. Außerdem darf natürlich auch der Kostenaspekt nicht vernachlässigt werden. Wie in unserem speziellen Fall die Randbedingungen für die Konzeption des neuen UHV/EC-Systems aussahen, soll in den folgenden beiden Abschnitten herausgestellt werden.

#### **3.9.1 Randbedingungen Elektrochemie**

Ganz entscheidend für das Gesamtkonzept ist natürlich, welche Arten von elektrochemischen Experimenten im Rahmen der gegebenen Fragestellung durchzuführen sind, und welche ferner in späteren Messreihen einmal nötig sein könnten. Denn ein aufwändiges und teures Projekt wie der Aufbau einer UHV/EC-Transferanlage sollte nicht auf eine einzige Messreihe zugeschnitten sein.

##### **Möglichkeit von in-situ-FTIR-Messungen**

Für eine Verbesserung des Verständnisses der bei der elektrochemischen Methanol-oxidation an der Elektrodenoberfläche ablaufenden Vorgänge und der dort herrschenden Bindungsverhältnisse ist eine Studie mittels in-situ-FTIR (siehe Abschnitt 3.3.6) besonders hilfreich. Um diese Technik an den im UHV präparierten Modellelektroden anwenden zu können, muss die aufzubauende UHV-Kammer eine fundamentale Bedingung erfüllen:

Die Proben müssen entnehmbar sein, denn eine FTIR-Dünnschichtzelle (Siehe Abschnitt 3.3.6) in der Schleusenkammer zu verwenden und außerdem die nötigen optischen Systeme zu implementieren erscheint eher aussichtslos. Entnehmbare Proben haben den weiteren Vorteil, austauschbar zu sein, so dass Messreihen an verschiedenen Materialien durchgeführt werden können, ohne zwischenzeitlich die Anlage fluten und die Probe ummontieren zu müssen. In Dünnschicht-FTIR-Experimenten wird außerdem aufbaubedingt die gesamte Probe inklusive Probenträger in die Lösung eingetaucht - als Material für den Probenträger kommt damit ausschließlich Platin in Frage. Denn jedes andere Metall könnte in Lösung gehen, auf diesem Wege die Oberfläche erreichen und damit deren elektrokatalytischen Eigenschaften drastisch verändern. Vor allem gilt dies für die im UHV sonst wegen ihrer Temperaturbeständigkeit so beliebten Elemente Tantal und Molybdän. Platin hingegen hält den Reaktionsbedingungen einerseits stand, und würde andererseits, selbst wenn es geringfügig in Lösung ginge, nicht weiter stören, da alle untersuchten Proben entweder ebenfalls aus Platin sind oder, wie die Legierungen, zumindest zu einem Großteil daraus bestehen.

##### **Direkte Probenübergabe**

Zwei weitere Randbedingungen kommen wiederum durch die geplanten FTIR-Experimente: Die Probe wird darin, wie in Kapitel 3.3.6 beschrieben, am Ende einer Glaswelle befestigt, die durch eine Präzisionsführung hindurch dicht, aber nahezu reibungsfrei von oben in die Dünnschichtzelle geschoben wird. Die Probe wird mit dieser Welle fest gegen das Fenster am Boden gedrückt, um den Wasserfilm möglichst dünn zu halten. Glaswellen sind als Rührdurchführungen im Laborbedarfsfachhandel kommerziell erhältlich, und haben einen Durchmesser von maximal 16 mm. Durch das Gegenstück zur Welle, die Präzisionsführung, muss die Probe aber hindurchpassen, so dass sie inklusive Befestigung einen Durchmesser von ebenfalls maximal 16 mm haben darf. Wir entschieden uns daher für Platinscheibchen mit 1 mm Dicke und 12 mm Durchmesser als Probenträger, auf denen die jeweiligen Proben in der in Kapitel 3.3.8 ausführlich beschriebenen Art und Weise befestigt wurden.

Außerdem muss die präparierte Probe sauber aus der UHV/EC-Anlage in die Dünnschichtzelle überführbar sein. Dafür sollte sie am besten schon in der Inertgasatmosphäre im Transfersystem in die für die Dünnschichtzelle verwendete Halterung am Ende der Glaswelle gesetzt werden, und für den kurzen Transport durch Luft mit einem kleinen Tropfen sauberen Wassers geschützt sein.<sup>[GAST932, GAST942]</sup>

Da man die Probe nicht einfach mit einer Pinzette umsetzen kann, muss man einen zuverlässigen Übergabemechanismus aus dem Transfersystem heraus in die FTIR-kompatible Halterung realisieren.

Eine letzte Randbedingung betrifft den Rücktransfer der Proben aus der elektrochemischen Zelle ins UHV. Dieser muss ohne Luftkontakt erfolgen können, außerdem muss es eine Vorrichtung geben, um Flüssigkeit von der Probe zu entfernen, z.B. durch Absaugen.

Wie alle in diesem Abschnitt beschriebenen Bedingungen in der endgültigen Konstruktion berücksichtigt werden konnten, wird in Kapitel 3.9.8 im Detail beschrieben werden. Im folgenden Abschnitt wird zunächst kurz zusammengetragen, welche Möglichkeiten die aufzubauende UHV-Kammer selbst bieten, und welche Optionen man für zukünftige Erweiterungen des Systems vorsehen sollte.

### **3.9.2 Anforderungen UHV-seitig**

#### **Ausheizbarkeit**

Für den in einer UHV-Anlage erreichbaren Enddruck ist neben der Dichtigkeit und Sauberkeit der Komponenten eine Möglichkeit zum gleichmäßigen Heizen des Gesamtsystems auf Temperaturen zwischen 150 und 250 °C von besonderer Bedeutung. Dies erfordert einen prinzipiell einfachen Grundaufbau, und auch eine klare Trennung von ausheizbaren und nicht-ausheizbaren Teilen wie z.B. Pumpen. Manche eher „gewachsene“ UHV-Systeme zeichnen sich in diesem Punkt leider oft durch eine verschachtelte Geometrie aus, die, abgesehen von der Unübersichtlichkeit in der Handhabung, auch keine gleichmäßige Temperaturverteilung beim Ausheizen gewährleisten. Letzteres ist nicht nur schlecht für die erzielbaren UHV-Verhältnisse, sondern kann auch zu mechanischen Verspannungen und damit Dichtungsproblemen an Flanschverbindungen führen. Unsere Prämisse war daher, die UHV-Anlage auf einem hitzebeständigen Metalltisch zu montieren, unter dem sich die (nicht ausheizbaren) Pumpstände befinden, und auf den ein Ausheizzelt mit einem einfachen Gestell aufgebaut werden kann. Damit war so etwas wie ein konzeptionelles Fundament für das Gesamtsystem schon gelegt.

#### **Grundarchitektur und -anforderungen**

In vielen in der Literatur beschriebenen Systemen gibt es getrennte UHV-Kammern für Präparation und Analyse.<sup>[BOR931, SORI96]</sup> Dies vor allem mit dem Hintergedanken, die Analyse selbst stets unter extrem guten UHV-Bedingungen durchführen zu können. Letztere können durch die Anwendung bestimmter Techniken in Mitleidenschaft gezogen werden, beispielsweise durch den Einlass von Gasen, die parasitär auch an den Kammerwänden adsorbieren und nur langsam wieder abgegeben werden, d.h. längerfristig die UHV-Bedingungen stören. Leider hätte aber ein echtes Zweikammer-System durch die erforderlichen viel größeren Transportwege den finanziellen Rahmen unseres Projektes deutlich gesprengt, und ein Kompromiss musste gefunden werden: Eine einzige Hauptkammer, in der Präparation und Analyse stattfinden können. Eine zweite Kammer war allerdings natürlich trotzdem notwendig, nämlich die Schleuse zur Ankoppelung der elektrochemischen Zelle.

Wie diese Ankoppelung im Detail aussieht, wird erst im nächsten Abschnitt behandelt, an dieser Stelle soll zunächst noch weiter auf die Anforderungen an die reine UHV-Seite eingegangen werden. Welche Techniken zur Präparation sind vorzusehen?

Drei sind hier vor allem zu nennen:

1. Thermische Behandlung
2. Ionenbeschuss
3. Einlass von Gasen, z.B. Sauerstoff

Dies sind die Dinge, die für die Präparation von Platinflächen unabdingbar sind: Höhere Temperaturen sind notwendig, um Defekte auszuheilen, und um unerwünschte Adsorbate thermisch zu desorbieren, unter Umständen bei gleichzeitigem Einlass z.B. von Sauerstoff. Dies ist wichtig zur Entfernung von Kohlenstoff oder Schwefel, die durch reine thermische Behandlung nicht loszuwerden sind, sondern sich im Gegenteil durch Segregation aus dem Kristallvolumen weiter anreichern können (siehe auch Kapitel 3.4.3). Ionenbeschuss, i.A. mit Edelgasionen (Argon, Helium oder Xenon sind gängig) dient zum Abtragen von verunreinigten Oberflächenschichten oder von in vorangegangenen Präparationen aufgetragenen Schichten von Fremdmetall, z.B. Ruthenium.

### **Voraussetzungen für Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)**

Von der reinen Kristallreinigung einmal abgesehen, kann es auch notwendig sein, Oberflächen wohldefinierten Gasdosen auszusetzen, beispielsweise um Reaktionen an Modellelektroden auch unter UHV-Bedingungen zu studieren. Ein Beispiel wäre die Koadsorption von CO und O bei verschiedenen Temperaturen und nachfolgenden Thermodesorptionsexperimenten.<sup>[MART72, CAMP80, PED91, MATS93, OGA97]</sup> Damit ist eine Möglichkeit zur Dosierung von Gasen notwendig, was im einfachsten Fall durch ein so genanntes Leckventil an einem der Flansche geschieht, oder, für präzisere Messungen, mit einer Gasdosiereinrichtung, die mit einer Art „Dusche“ den Gasstrom direkt auf die Probenoberfläche leitet. Hierfür reicht allerdings ein freier Flansch, der nicht einmal unbedingt direkt auf die Probe zu zeigen braucht.

Standardbestandteil einer jeden UHV-Kammer ist ein Quadrupolmassenspektrometer. Im einfachsten Falle verwendet man es schlicht zur Analyse der Zusammensetzung des Restgases in der UHV-Kammer, zu diesem Zweck kann es an fast jeder beliebigen Stelle montiert sein. Für die Durchführung von Thermodesorptionsexperimenten muss das Massenspektrometer jedoch in einer bestimmten Art und Weise zur jeweiligen Probe angeordnet sein, eine schlichte Aufzeichnung von Partialdrücken in Abhängigkeit von der Proben temperatur genügt nicht. Es ist notwendig, eine wohldefinierte Pumpgeschwindigkeit für die detektierten desorbierten Substanzen zu haben, da man sonst eine unscharfe Mischung aus differenzieller und integraler Information erhält. Im Extremfall pumpt man gar nicht, und das Massenspektrometer zeichnet die Ansammlung der jeweiligen Moleküle im Restgas auf.

Was man aber im Gegenteil detektieren will, ist die Desorptionsrate. Ein möglicher Weg ist hier, das Massenspektrometer in einer separaten Kammer mit eigener Turbomolekularpumpe zu positionieren, und zur Hauptkammer hin nur eine kleine Öffnung zu lassen, in deren Nähe die Ionenquelle des Massenspektrometers positioniert wird.<sup>[WILH87, DALB941, DALB942, YAT983]</sup> Vor diese Öffnung wird dann bei Thermodesorptionsexperimenten von der Seite der Hauptkammer her die zu untersuchende Oberfläche gebracht. Alle desorbierenden Substanzen strömen dann durch die kleine Öffnung an der Ionenquelle vorbei in die separate Turbomolekularpumpe. Die vom Massenspektrometer detektierten Partialdrücke sind auf diese Weise tatsächlich proportional zur Desorptionsrate. Außerdem, und dieser Punkt ist noch wichtiger, werden durch die Verwendung der kleinen Öffnung vor der Probe zum Massenspektrometer hin nur solche Substanzen detektiert, die auch tatsächlich von der präparierten und zu untersuchenden Oberfläche stammen. Denn eine Desorption erfolgt natürlich von allen erwärmten Flächen.

## Vereinfachte Anordnung für TDS-Experimente

Die Verwendung einer separaten Kammer mit eigener Turbopumpe ist aber nicht unbedingt zwingend, schon früh wurden hier deutlich einfachere Anordnungen entwickelt,<sup>[FEUL80, SCHLICH93, YAT983]</sup> die technisch weniger aufwändig ist und ebenso zuverlässige TDS-Experimente ermöglicht. Dabei wird um die Ionenquelle des Massenspektrometers herum ein kleines separates Volumen eingerichtet, in welches ebenfalls durch eine kleine Öffnung die von der Probe desorbierenden Substanzen hereingelangen. Das Pumpen aus diesem Volumen heraus, das zum Erhalt differenzieller Informationen nötig ist, geschieht aber nicht durch eine eigene Pumpe, sondern durch eine rückwärtige Öffnung zur Hauptkammer hin. Diese Öffnung muss so konstruiert sein, dass während der Desorption der Druck um die Ionenquelle herum deutlich ansteigt und um Größenordnungen über dem Hauptkammerdruck liegt, dann sind wieder eindeutige Pumpverhältnisse hergestellt.

Im einfachsten Fall kann der ‚Sichtbereich‘ des Massenspektrometers auch mit einer einfachen Blendenkonstruktion auf die zu detektierende Probenfläche eingeschränkt werden. Der Anstieg der jeweiligen Partialdrücke und damit die Sensitivität ist damit kleiner, da das Abpumpen des Bereiches um die Ionenquelle nicht zusätzlich verlangsamt wird, dafür sind aber schärfere Desorptionsspeaks aufzulösen.

Entscheidend ist in jedem Fall die Konstellation zwischen untersuchter Probenoberfläche und Öffnung zur Ionenquelle hin. Hier muss der Abstand sehr genau eingestellt werden, um erstens einen wohldefinierten und reproduzierbaren ‚Einzugsbereich‘ des Massenspektrometers und zweitens eine wohldefinierte lokale ‚Pumpgeschwindigkeit‘ zu gewährleisten. Weder ein zu großer Abstand ist akzeptabel, noch eine Berührung der Probenoberfläche durch die Blendenkonstruktion, was zu Kontaminationen der Probe und starken parasitären Desorptionssignalen führen würde. Die reproduzierbare Einstellung dieses kritischen Abstandes wurde auf elegante Art und Weise gelöst:<sup>[SCHLICH93, YAT985]</sup>

Um die Öffnung herum wird ein Metallring angebracht. Zwischen diesem und der Probe wird die Kapazität gemessen, die reziprok vom Abstand abhängt. Damit hat man eine einfache Methode, diesen zu reproduzieren. Eine noch einfachere Möglichkeit ist die Anbringung eines sehr dünnen flexiblen Metallstreifens an der Öffnung, beispielsweise aus Tantal. Die Öffnung wird langsam so dicht an die Probe herangefahren, bis gerade ein elektrischer Kontakt messbar wird. Die Berührungsfläche und damit die Kontamination sind an diesem Grenzpunkt noch zu vernachlässigen. Nachfolgend wird die Öffnung um einen definierten Wert wieder ein Stück zurückgefahren, so dass während des TDS- Experimentes selbst kein mechanischer oder gar thermischer Kontakt mehr zwischen der Öffnung und der Probe besteht.

## Elektronenspektroskopie und Austrittsarbeitsmessungen

Außer der Thermodesorptionsspektroskopie sind natürlich noch weitere Analyseverfahren im Zusammenhang mit der Präparation von Modellelektroden und der ex-situ-Analyse von elektrochemischen Adsorbatschichten sinnvoll einsetzbar. Allen voran die beiden am häufigsten verwendeten Elektronenspektroskopischen Verfahren AES und XPS. Die erste Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit bereits verwendet, und die Prinzipien wurden in Kapitel 3.5.2 detailliert dargestellt. XPS (Xray Photoelectron Spectroscopy), auch ESCA genannt, detektiert Elektronen, die durch einfallende primäre Röntgenstrahlung aus den Atomen der Probe herausgeschlagen werden (Photoeffekt). Deren Energie ist die Differenz aus der Energie des auslösenden Photons und der Ionisierungsenergie, und damit für die jeweiligen Elemente typisch – vorausgesetzt, die Primärstrahlung ist hinreichend monochromatisch. Für XPS und AES kann der gleiche Elektronenenergieanalysator verwendet werden, jedoch meist mit zwei verschiedenen Primärstrahlungsarten: Für XPS benötigt man eine Röntgenquelle, für AES ist hingegen die Verwendung einer einfachen Elektronenkanone wegen des einfacheren Aufbaus und der höheren erzielbaren Intensitäten üblicher. Auch hier ist aber

physikalisch eine Anregung mit Röntgenstrahlen möglich. Für die beiden Methoden sind somit mindestens drei Flansche in wohldefinierter Konstellation vorzusehen.

Wie bereits in Kapitel 3.5.4 erörtert, ist es in verschiedenen Stadien eines Experiments aufschlussreich, die Elektronenaustrittsarbeit mittels einer Kelvinsonde zu messen. Eine solche ist daher auch in der Konzeption des neuen Systems vorgesehen worden. Bei dem von uns verwendeten Modell ist dafür lediglich ein einziger Flansch nötig, der in Richtung der Probe zeigt.

### **Probentransfer und Pumpstand der Schleusenkammer**

Wie schon im vorangegangenen Abschnitt klar wurde, müssen die Proben austauschbar und ohne Belüftung aus dem System entnehmbar sein. Dies macht einen Speicher in der UHV-Kammer sinnvoll, in dem mehrere Proben aufbewahrt werden können. Auf diese Weise können bei einmal laufendem Gesamtsystem (inklusive Elektrochemie) mehrere Messungen nacheinander durchgeführt werden, ohne dass jedes Mal eine Probe eingeschleust werden muss. Elektrochemische Charakterisierung einer Probe und Vorbereitung der nächsten können dann gleichzeitig erfolgen, was angesichts des ohnehin hohen Aufwandes bei kombinierten UHV/EC-Experimenten eine enorme Zeitersparnis mit sich bringt.

Das Transferprinzip selbst sollte an dieser Stelle auch noch näher definiert werden. Für den Transfer ist in jedem Fall eine Schleusenkammer notwendig, die mit Argon geflutet und sowohl zur elektrochemischen Zelle wie auch zur Hauptkammer hin mit UHV-kompatiblen Schiebeventilen verschlossen werden kann. Vor allem aber muss sie für den Rücktransfer von Proben zur Analyse in die Hauptkammer schnell und sauber wieder auf ein Vakuum im Bereich von  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  mbar herabgepumpt werden können. Hier liegt das Hauptproblem, welches mit den meisten kommerziell erhältlichen Schleusensystemen besteht: diese sind geeignet, um eine Probe zur dortigen Präparation und Analyse in eine UHV-Kammer zu transferieren. Entscheidend ist bei diesen Systemen nur, dass am Ende, wenn das Ventil zur Hauptkammer geöffnet wird, ein genügend gutes Vakuum erreicht ist. Was auf dem Weg dorthin in der Schleuse passiert, und welche Restgaszusammensetzungen dort zwischenzeitlich herrschen, ist sekundär. Das Abpumpen von Atmosphärendruck bis in den unteren Millibarbereich, in welchem eine laufende Turbopumpe zugeschaltet werden kann, geschieht meist mit einer ölgedichteten Drehschieberpumpe. Deren Pumpleistung reicht hierfür auch voll aus, jedoch *nicht* ihre Sauberkeit. Deshalb ist hierfür in jedem Fall eine Alternative vorzusehen.

Die zentralen Forderungen an die experimentellen Möglichkeiten der zu konzipierenden UHV-Kammer sind damit aufgelistet. In den folgenden Abschnitten wird nun im Detail dargelegt, mit welchen technischen Konzepten und Lösungen im Rahmen dieser Arbeit ein UHV/EC-System aufgebaut worden ist, welches die notwendigen Möglichkeiten bietet und die Randbedingungen erfüllt.

### 3.9.3 Gesamtkonzept der neuen Anlage

In Abbildung 3-20 auf der folgenden Seite ist das aus zwei Kammern bestehende UHV/EC-System in einer Seitenansicht dargestellt. Die linke, große Kammer enthält die Präparations- und Analyseinstrumente, während die rechte als Schleuse zwischen dieser und einer elektrochemischen Zelle fungiert. Diese wird in Abschnitt 3.9.8 noch näher beschrieben. Die beiden Kammern sind durch ein UHV-Schiebeventil voneinander getrennt, zum Ausgleich möglicher mechanischer Verspannungen sind sie ferner nicht fest, sondern über einen Faltenbalg (40 mm Innendurchmesser) miteinander verbunden. Sie ruhen je auf einer „Säule“, einem sogenannten Montageflansch. Dies ist schlicht ein Rohr mit einem CF-Flansch auf jeder Seite, welches auf etwa halber Höhe von einer ringförmigen Metallplatte umgeben ist. Über diese Metallplatten sind die beiden Säulen auf einem großen, rollbaren Stahltisch befestigt. Unter dem Tisch befinden sich die nicht ausheizbaren Komponenten, so z.B. die Pumpstände.

Zum Ausheizen wird über die gesamte Kammer ein eigens angefertigtes Zelt aus einem nicht brennbaren Dämmmaterial aufgebaut. Die aus ihm herausragenden Transferstäbe (siehe Abschnitt 3.9.7) werden mit Heizbändern und Aluminiumfolie versehen, ebenso die noch ausheizbaren Komponenten unter dem Tisch wie der große Pumpkörper, der die Titansublimationspumpe enthält. Unter dem Zelt befindet sich ein Heizgebläse, mit dem sich eine Endtemperatur um 170°C erreichen lässt. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement am höchsten Punkt der Kammer gemessen, und die Heizleistung von einem kleinen Regelcomputer kontrolliert.

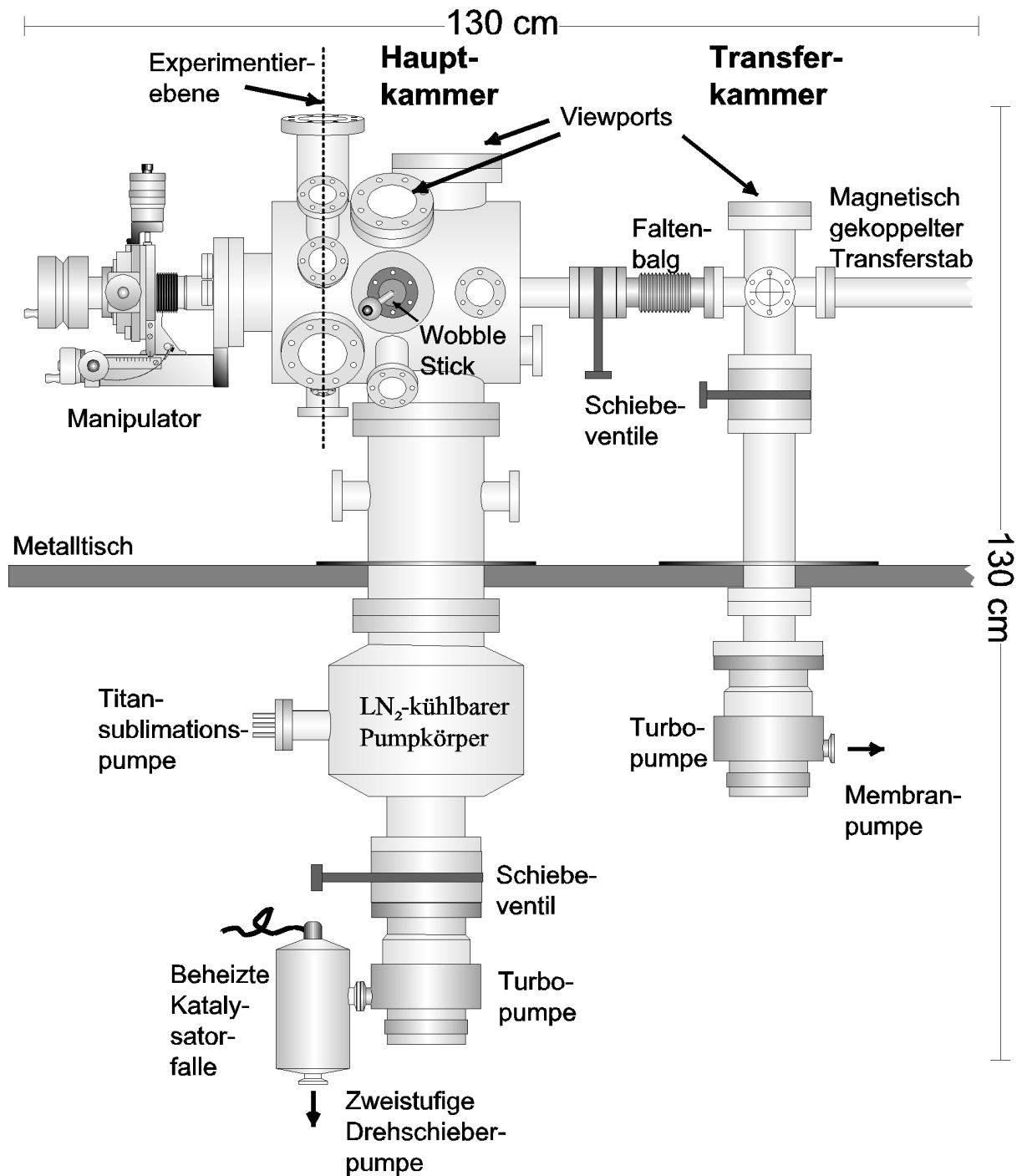
Jede Kammer hat eine eigene Turbomolekularpumpe, die durch ein Schiebeventil vom System abkoppelbar ist. Unter der Hauptkammersäule ist zudem ein Pumpkörper montiert, in dem sich eine Titansublimationspumpe befindet. Die Wände, auf die zum Pumpen das Titan verdampft wird, sind bei Bedarf mit flüssigem Stickstoff kühlbar, was die Pumpleistung um ein vielfaches steigert. Details zum Pumpsystem folgen im nächsten Abschnitt.

Ganz links im Bild sieht man den *HPT*-Translator, der die Positionierung der Probe für Präparation und Analyse im UHV ermöglicht. Die Probe selbst ist auf einem Manipulator mit resistiver Strahlungsheizung (*VG-Microtech*) montiert. Das Platinplättchen (siehe Abschnitt 3.3.8) wird hierauf mit einer Molybdän-Klemmvorrichtung festgehalten. Statt der üblichen zwei getrennten Klammern wurde zu diesem Zweck ein durchgehendes Blech mit einer Ausbuchtung für die Probe geformt, da dieses die mechanische Spannung auch nach vielen Heiz- und Abkühlzyklen noch besser halten kann.

Die UHV-Instrumente sind allesamt kreisförmig in zwei Ebenen angeordnet, die wir als „1. und 2. Experimentierebene“ bezeichnen. In der Abbildung ist die 1. Ebene durch die gestrichelte Linie angedeutet. Die 2. Ebene ist von dem zum Zeitpunkt der Konstruktion zur Verfügung stehenden *HPT*-Translator noch nicht zu erreichen, was aber auch nicht zwingend notwendig ist. Hier befindet sich der Wobble-Stick (UHV-kompatibler Greifer), mit dem die Proben in den Manipulator eingesetzt und wieder heraus geholt werden können. Gegenüber vom Wobble-Stick befindet sich ein Regal für 4 Proben, die auf diese Weise für eine Präparation nicht immer erst eingeschleust werden müssen. Unterhalb des Regals ist eine vom Manipulator unabhängige Elektronenstoßheizung eingebaut worden, welche extrem hohe Temperaturen bei der Probenpräparation erreichen lässt.

Um eine gute Beleuchtung des Kammerinnenraumes bei der Probenhandhabung zu gewährleisten, und außerdem bei Bedarf eine halbwegs große Öffnung für Montagen innerhalb des Systems zur Verfügung zu haben, ist von oben ein großer DN100CF-Flansch mit einem Fenster eingebaut worden. Generell gibt es an dem System viele Fenster zur bequemen Handhabung, wie auch in den folgenden Abschnitten noch deutlich herauskommen wird.





**Abbildung 3-20: Seitenansicht der neuen UHV/EC-Anlage. Die elektrochemische Zelle befindet sich hinter der Transferkammer (siehe Abbildung 3-25 und Abbildung 3-27), nicht sichtbar in dieser Ansicht. Nähere Erläuterungen im Text.**

### 3.9.4 Pumpsystem

#### Hauptkammer

Wie schon angedeutet sind für die Herstellung von UHV-Bedingungen in den beiden Kammern zwei Turbomolekularpumpen verantwortlich. Für die Hauptkammer ist dies eine *Pfeiffer TPU 170* (170  $\ell/\text{sec}$ ), unterstützt von der Titansublimationspumpe im Pumpkörper *UPK 150* (*Balzers*).

Der Pumpkörper stellt im wesentlichen die Flächen bereit, auf die das Titan bei jedem Pumpzyklus aufgedampft wird. Diese Flächen sind zu einer deutlichen Steigerung der Pumpleistung bei Bedarf mit flüssigem Stickstoff kühlbar.

Als Vorpumpe für die *TPU 170* dient eine zweistufige Drehschieberpumpe der Firma *Edwards*, zur Vermeidung von Kontaminationen der Turbopumpe oder gar der Kammer durch rückdiffundierendes Pumpenöl ist außerdem eine beheizte Katalysatorfalle (*URB050*, *Pfeiffer*) zwischen Turbo- und Vorpumpe geschaltet.

#### Schleusenkammer

Die kleinere Schleusenkammer hat eine noch leistungsfähigere Pumpe: eine sogenannte Turbo-Drag-Pumpe (*TMU 260*) der Firma *Pfeiffer* mit einer Pumpleistung von 260  $\ell/\text{sec}$ . Diesem Pumpentyp genügt eine Membranpumpe (*MD4T*, *Pfeiffer*) als Vorpumpe, die ein Vakuum in der Größenordnung von einem Millibar erreicht. Diese Pumpe arbeitet zwar ohne Öl, trotzdem verwendeten wir sie aber nicht, um die Schleuse beim Rücktransfer von Atmosphärendruck auf „turbopumpenkompatibles“ Vakuum abzupumpen. Das Problem ist die Zusammensetzung des Restgases beim von der Pumpe erreichten Enddruck. Konstruktionsbedingt ist hier stets Luft vorhanden, und damit auch Sauerstoff, der einige Veränderungen an der Oberfläche hervorrufen kann. Um dieses Problem zu umgehen, wurde die Schleuse zusätzlich mit einem sehr alten, bei Transferexperimenten aber nach wie vor als zuverlässig angesehenen Pumpsystem ausgestattet.<sup>[KOLB90, SÜNG97, CHRZ991]</sup> Dabei handelt es sich um eine sogenannte Sorptionspumpe, die aus einem vakuumdichten Behälter besteht, gefüllt mit einem Molekularsieb. Ein Molekularsieb besteht aus kleinen Körnern mit einer extrem porösen Struktur und damit auch sehr hohen Oberfläche. Die Sorptionspumpe wird aktiviert, indem ein isolierter Kübel, der um sie herum montiert ist, mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird. Damit wird das Molekularsieb in seinem Innern allmählich abgekühlt, dies wird noch durch Wärmetauscherschleifen unterstützt, die sich durch das Molekularsieb hindurch ziehen und somit auch eine Abkühlung von innen heraus gewährleisten. Nach einer Weile sinkt die Temperatur in der Sorptionspumpe dann so weit, dass sämtliche darin befindlichen Gase zu kondensieren beginnen, sofern ihr Siedepunkt hoch genug liegt (Probleme würde hier Helium als Inertgas machen, was aber bei uns nicht zur Anwendung kam). Bald herrscht dann in der Sorptionspumpe ein Hochvakuum, und ein Ventil kann zum Abpumpen der Schleusen-kammer geöffnet werden.

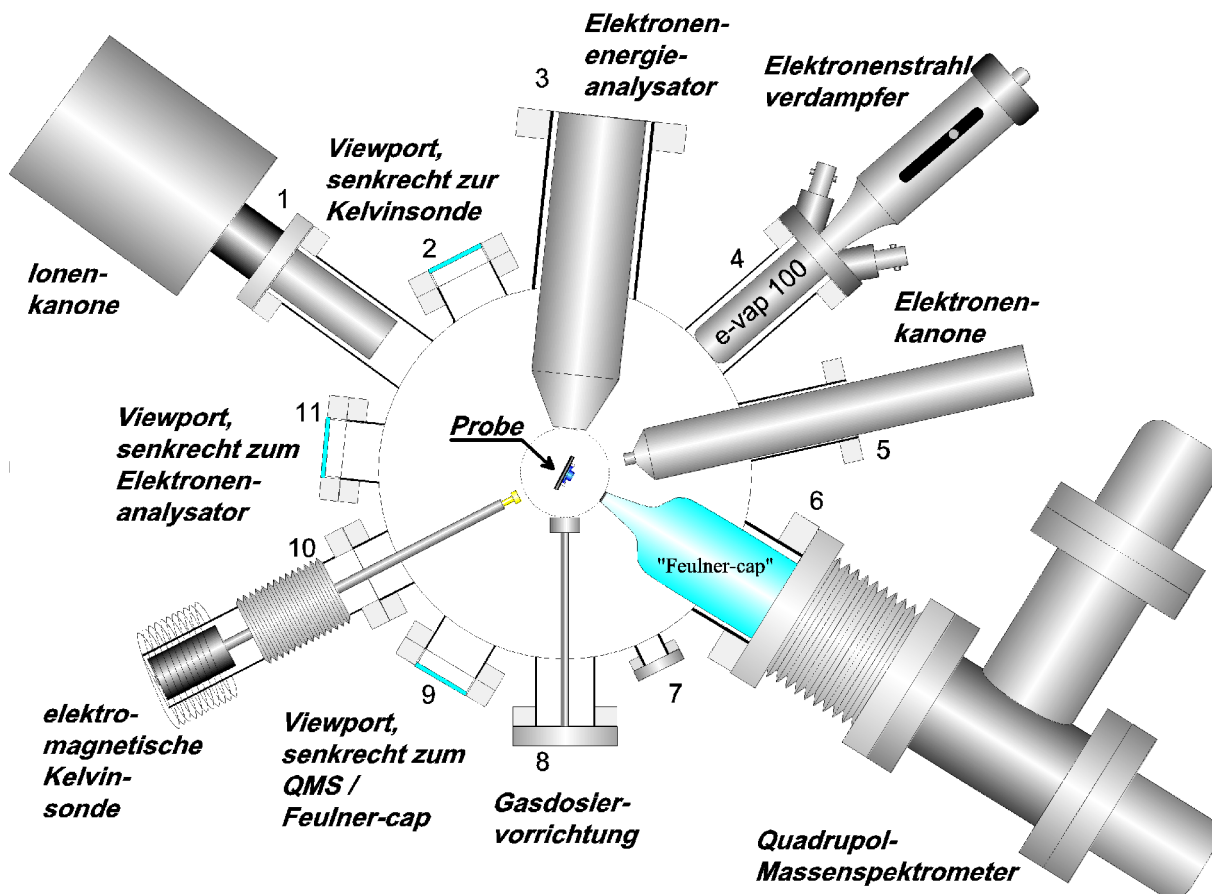
Innerhalb weniger Sekunden ist diese dann ebenfalls so weit abgepumpt (etwa 0,1 mbar und weniger), dass das Schiebeventil zur auf voller Drehzahl laufenden Turbopumpe geöffnet werden kann. Nach etwa 5 Minuten sind in der Schleuse dann Druckverhältnisse erreicht ( $<10^{-7}$  mbar), die ein Öffnen des Schiebeventils zur Hauptkammer und den nachfolgenden Transfer der Probe dorthin erlauben. Der prinzipielle Vorteil der Benutzung einer Sorptionspumpe sei nochmals explizit hervorgehoben: während des Abpumpens kommt es ausschließlich zu einem Ausströmen des Inertgases aus der Schleuse in die Pumpe. Innerhalb dieser herrscht so niedriger Druck, dass praktisch kein Gas in die Gegenrichtung transportiert wird. Ein Eindringen von Sauerstoff, wie bei der Verwendung der Membranpumpe zu befürchten, kann es bei dieser Pumpmethode nicht geben. Von einer Kontamination durch organische Substanzen wie im Falle einer Drehschieberpumpe ganz zu schweigen.

Die Beschreibung der Abpumpprozedur beim Rücktransfer hat auch gleich klargestellt, warum das Schiebeventil zwischen Schleusenkammer und Turbopumpe notwendig ist: Vor dem Fluten mit Inertgas wird es geschlossen, und die Pumpe kann dahinter auf voller Drehzahl bleiben. Bei Bedarf und geeigneten Vakuumbedingungen in der Schleuse steht sie dann auch gleich wieder mit voller Leistung zur Verfügung.

### 3.9.5 Anordnung der Instrumente im UHV

Zunächst soll hier die Konzeption der 1. Experimentierebene erläutert werden, in der die entscheidenden Instrumente eingebaut sind, bzw. später montiert werden können. Die folgende tabellarische Auflistung bezieht sich auf die Nummern in Abbildung 3-21 auf der nachfolgenden Seite..

Port Nr.	Zweck
1	Ionenkanone ( <i>AG 5000, VG Microtech</i> ) zum Sputtern der Oberfläche mit Gasionen, z.B. $\text{Ar}^+$
2	Viewport zur genauen und reproduzierbaren Positionierung der Probe gegenüber der Kelvinsonde in Port 10
3	Elektronenenergieanalysator für AES und XPS, z.B. <i>CLAM 2</i> (noch nicht vorhanden)
4	Metallverdampfer e-vap 100
5	Elektronenkanone für AES, z. B. <i>LEG 62 von VG</i> (noch nicht vorhanden)
6	Quadrupolmassenspektrometer für TDS-Experimente und zur Restgasanalyse „Feulner cap“ bezeichnet das die Ionenquelle umgebende Volumen (aus Glas) mit einer kleinen Öffnung zur Probe hin. Bringt man die Probe auf eine genügend geringe Distanz zur Oberfläche, so lassen sich die erreichbaren Signalstärken des Massenspektrometers um Größenordnungen verbessern. Die Distanz zwischen Probe und „Feulner cap“-Öffnung kann mit dem z-Translator eingestellt werden, über den der QMS an die Kammer gekoppelt ist.
7	Reserveöffnung
8	Gasdosiertvorrichtung Über ein Präzisions-Gaseinlassventil und ein daran angeschlossenes Rohr können Gase direkt auf die Probenoberfläche gebracht werden, ohne dass dadurch der Gesamtdruck des Systems zu stark ansteigt.
9	Viewport zur genauen und reproduzierbaren Positionierung der Probe und der „Feulner cap“-Öffnung zueinander
10	UHV-Kompatible Kelvinsonde, <i>KP 2000, KP Tech</i>
11	Viewport zur genauen Positionierung der Probe gegenüber dem Elektronenenergieanalysator

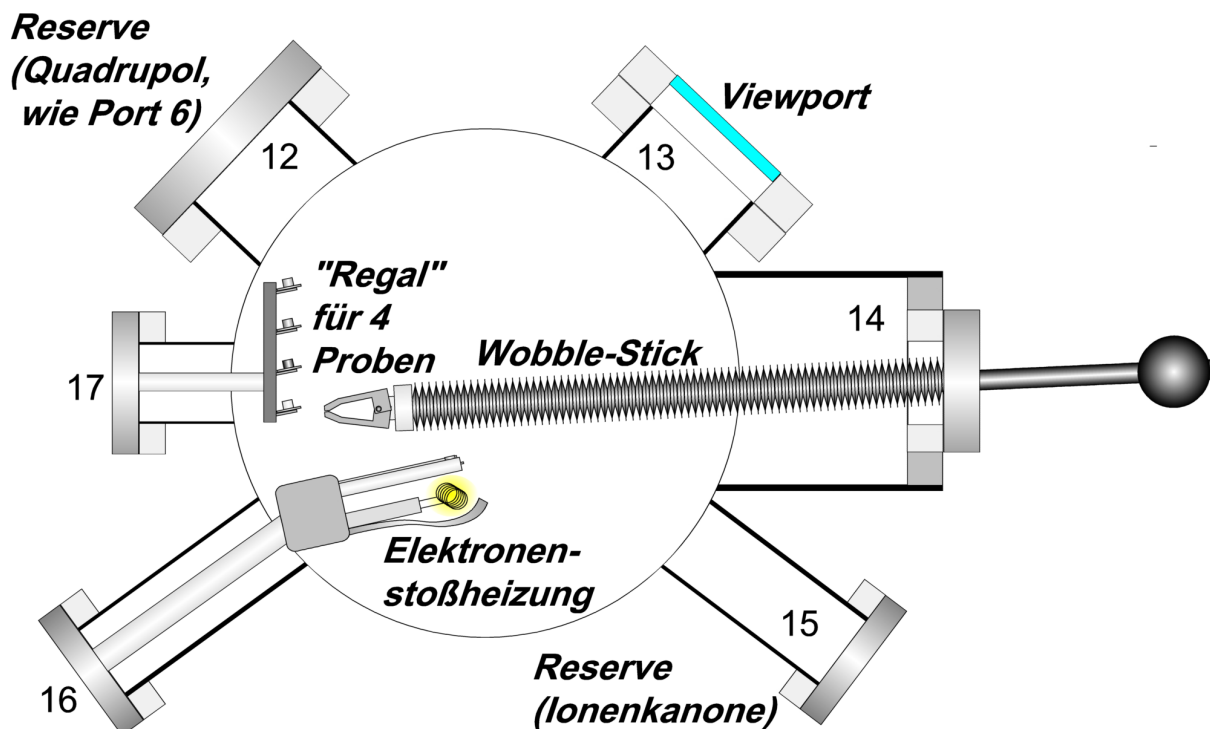


**Abbildung 3-21: Schnitt durch die „1. Experimentierebene“, die in Abbildung 3-20 als gestrichelte Linie eingezeichnet ist. Nähere Erläuterungen zu den Flanschbelegungen finden sich im Text.**

Wie schon aus den einzelnen Punkten hervorgeht, sind nicht nur alle notwendigen Instrumente in der Experimentierebene untergebracht worden, sondern es gibt für die präzise einzustellenden Verfahren wie AES, Kelvinsondenmessungen oder TDS (siehe Abschnitt 3.9.2) auch Sichtfenster senkrecht zur einzujustierenden Strecke. Dies wurde nicht zuletzt aus der Erfahrung heraus angestrebt, dass es kaum eine UHV-Anlage mit zu vielen Fenstern gibt - dafür aber um so mehr, in der eine Menge Manipulationen gewissermaßen im Blindflug durchgeführt werden müssen. Entscheidend ist auch der gestrichelt eingezeichnete Kreis. Dies ist der Bereich, den der Manipulator als Freiraum für die Drehung um die eigene Achse benötigt. Die Probenposition in der Mitte des Kreises ist ebenfalls schematisch angedeutet.

Alle Instrumente müssen sich entweder außerhalb dieses Kreises befinden, oder durch entsprechende Translatoren dahinter zurückgezogen werden können. Für die bereits eingebauten Geräte, die in Probennähe eingesetzt werden (Massenspektrometer, Kelvinsonde) sind die entsprechenden Translatoren vorhanden und sowieso für die Feinjustage bei der Anwendung nötig. Die Ionenkanone und der Metallverdampfer sind sowieso weit außerhalb des Kreises.

Ein Gerät fehlt noch, welches für spätere Einsätze des Systems nötig ist: Die Röntgenquelle für XPS-Messungen. Sie kann anstatt der Ionenkanone an Port 1 montiert werden, der Winkel zum Analysatorport wurde bereits mit dem Hersteller des Spektrometers abgestimmt. Die Ionenkanone wird dann in die zweite Experimentierebene verlagert, wo der entsprechende Port bereits vorhanden ist.



**Abbildung 3-22: Schnitt durch die zweite Experimentierebene. In dieser befinden sich außer den eingezeichneten Komponenten zwei Reserveflansche, in welche bei einer Erweiterung der Anlage Instrumente aus der ersten Ebene verlagert werden können.**

Mit dem Kauf der Röntgenquelle muss dann allerdings auch die Reichweite des Translators so weit vergrößert werden, dass die zweite Experimentierebene voll genutzt werden kann. Abbildung 3-22 und die folgende Liste geben eine Übersicht über die Verwendung der übrigen Ports in dieser Ebene.

Port Nr.	Zweck
12	Kann zur Montage des Quadrupols benutzt werden, wie für Port 6 beschrieben.
13	Viewport für alle Manipulationen mit dem Wobble-Stick, aber auch zur Justage von späteren TDS-Experimenten an Port 12
14	Wobble-Stick-Port. Dieser Port ermöglicht durch seine besondere Geometrie eine Ausnutzung des maximalen Arbeitsbereichs des Wobble-Sticks.
15	Hier kann die Ionenkanone montiert werden, wenn Port 1 für eine Photonenquelle benötigt werden sollte
16	Separate Elektronenstoßheizung für besonders hohe Präparationstemperaturen.
17	4 Ablageplätze für Proben

Die Durchführung von TDS-Experimenten kann auf Dauer ebenfalls in die zweite Ebene verlagert werden, da hier durch das größere Sichtfenster die Justage des Massenspektrometers, welches dann zu Port 12 verlagert wird, angenehmer sein dürfte.

In der Ebene bereits vorhanden sind natürlich der für die Probenhandhabung in der Kammer unerlässliche Wobble-Stick, sowie ein Regal zur Aufbewahrung von 4 Proben. Dieses ist an einem Blindflansch an Port 17 befestigt und kann auf diese Weise für eventuell nötige Umbauten aufgrund z.B. neuer Probengeometrien leicht ausgebaut werden.

Darunter, an Port 16, wurde eine vom Manipulator unabhängige, eigens konstruierte Elektronenstoßheizung eingebaut, die deutlich höhere Präparationstemperaturen ermöglicht als die normale resistive Strahlungsheizung. Abbildung 3-23 zeigt das Prinzip: Das Probenträgerplättchen wird zwischen zwei Keramikröhrchen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) geklemmt, die jeweils zur Probe hin geschlitzt sind. In den Röhrchen befindet sich jeweils ein zusammengerolltes Stück Tantalfolie, welches leicht elastisch ist und damit einen zuverlässigen Kontakt zur Probe garantiert.

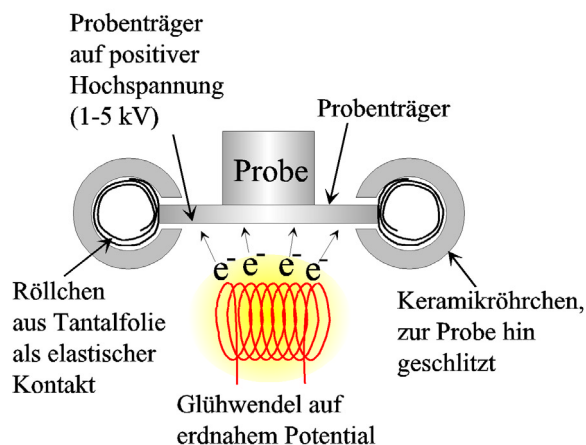
Unter der Probe befindet sich eine Glühwendel, die als Kathode dient. Hierfür wurde eine Halogen-Lampe aufgeschnitten, deren verbleibender Glassockel als spannungsfreie Halterung für die Wendel genutzt werden konnte. Um eine leichte Fokussierung der austretenden Elektronen zu gewährleisten, befindet sich unter der Glühwendel außerdem noch ein Stück Tantalfolie (nur in Abbildung 3-22 angedeutet) ohne festes Potential, die sich im Betrieb automatisch leicht negativ auflädt.

Die zwei Keramikröhrchen, welche die Probe halten, sind in einem Block aus bearbeitbarer Glaskeramik (Macor<sup>®</sup>) durch Klemmschrauben aus Molybdän fixiert. Der gesamte Aufbau ist auf einer Hochspannungsdurchführung, ausgelegt für über 10 kV, montiert.

Zwei Betriebsmodi sind möglich: entweder ist die Glühwendel auf erdnahem Potential und die Probe liegt auf positiver Hochspannung, oder aber die Probe liegt auf Masse und die Glühwendel wird, mit einem speziellen Netzteil, auf negative Hochspannung gelegt.

Der zweite Betriebsmodus hat in dieser Anordnung zwei Nachteile. Erstens können die Elektronen konstruktionsbedingt nicht ausschließlich auf die Probe fokussiert werden, es kommt also zu einer Verteilung freier Elektronen in der gesamten Kammer, verbunden mit eventuellen statischen Aufladungen sowie elektronenstoßinduzierter Desorption. Zweitens ist das für den Betrieb einer „hochliegenden“ Glühkathode notwendige Netzteil schlicht aufwändiger und damit teurer.

Auf eine Beschichtung der Glühwendel mit Thorium oder anderen die Austrittsarbeit senkenden Substanzen zur Optimierung der Emission wurde ebenso verzichtet wie auf eine aufwändige Elektronenoptik. Die Heizleistung berechnet sich grob aus dem Produkt von Emission und Hochspannung, und entsprechend hohe Werte für die letztere erlaubten uns das Erreichen jeder beliebigen Temperatur. Typische Werte waren 3-5 kV bei Emissionsströmen von 10-20 mA.



**Abbildung 3-23: Elektronenstoßheizung von vorne, Seitenansicht bereits in in Abbildung 3-22. Die Probe klemmt zwischen zwei geschlitzten Keramikröhrchen. In den Röhrchen befindet sich jeweils ein zusammengerolltes Stück Tantalfolie, welches als elektrischer Kontakt dient. Die Probe wird auf positive Hochspannung gelegt (1-5 kV), die Glühwendel liegt auf erdnahem Potential.**

### 3.9.6 Modifikation des Manipulators für komplikationsfreien Ionenbeschuss

#### Problematik: Fremdmetalle am Probenrand

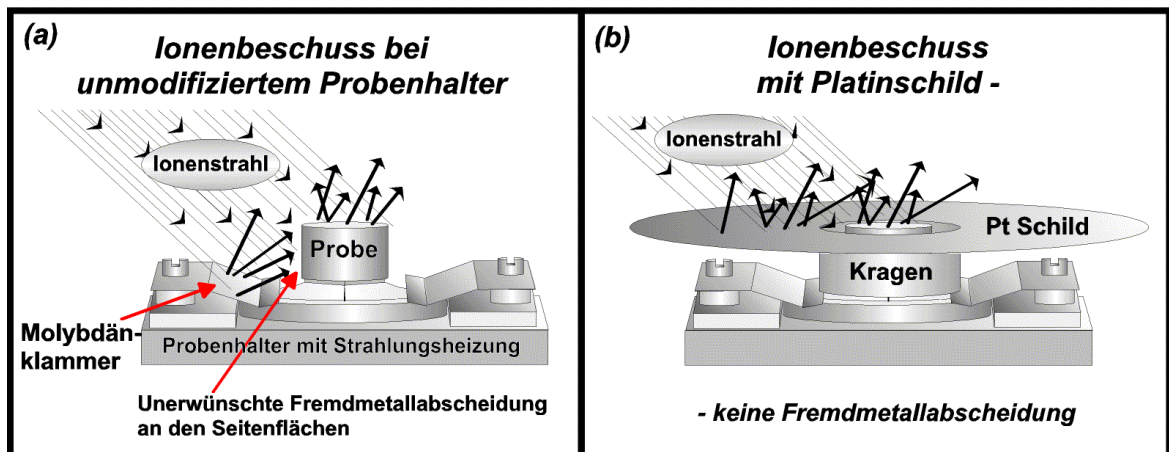
Wenn eine im UHV präparierte Oberfläche in elektrochemischen Experimenten eingesetzt werden soll, so muss eine Sache besonders beachtet werden, die für reine UHV-Messreihen normalerweise ohne Belang ist: der Zustand des Probenrandes und der Seitenflächen.

Denn in einer Meniskusordnung hat zwar hauptsächlich die präparierte Fläche einen Kontakt mit dem Elektrolyten, die Ränder und somit ein Teil der Seitenflächen werden aber ebenfalls benetzt. Sind dort nun durch die Präparation andere Metalle vorhanden, so können diese in Lösung gehen, und auf diesem Weg zur Hauptfläche hin gelangen.

Sie sind dann in zyklischen Voltamogrammen sichtbar in Form kleiner Metallauflösungs- und -abscheidungspeaks. Vor allem aber können sie die katalytischen Eigenschaften der jeweils untersuchten Oberflächen drastisch verändern, und somit auch die Messergebnisse erheblich verfälschen. Wie aber kann Fremdmetall an den Probenrand gelangen? Es sei bemerkt, dass wir uns diese Frage auch erst stellten, als uns seltsame Deformationen in den eigentlich wohlbekannten zyklischen Voltamogrammen reiner Platinproben im Basis-elektrolyten auffielen, die mit jedem Zyklus größer wurden. Die Antwort ist sehr einfach: beim Ionenbeschuss, der eigentlich der Reinigung dienen sollte. Denn vor allem bei den von uns verwendeten einfachen Ionenkanonen ist der Strahl recht breit, und nicht nur die Probenoberfläche wird davon getroffen, sondern auch alle Teile ihrer unmittelbaren Umgebung. Und dazu gehören im UHV eben auch Klammern und andere Bestandteile des Manipulators aus Molybdän oder Tantal. Durch den Ionenbeschuss wird auch hier Material abgetragen und in alle Richtungen verteilt. Alle Flächen in Sichtlinie werden unfreiwillig mit dünnen Filmen überzogen, nicht zuletzt übrigens auch die dadurch immer dunkler werdenden UHV-Sichtfenster. Diesem Schicksal entgehen dann folglich auch nicht der Rand unserer Probe und die Seitenflächen. Nur die zu präparierende Oberfläche selbst ist außer Gefahr, weil außer Sichtlinie.

#### **Platinschild zum Schutz des Probenrandes**

Wie aber kann man die ganze Probe vor den Fremdmetallen schützen? Wir konstruierten einen Schild aus Platin, der am Manipulator mit einem Scharnier befestigt ist und für einen Präparationsschritt mit Ionenbeschuss auf die Probe herabgeklappt und in dieser Position mit einem Riegel gesichert werden kann (Abbildung 3-24). Die Probe selbst schaut durch eine kreisrunde Öffnung daraus hervor. Vom Rand dieser Öffnung geht zudem eine Art Kragen nach unten zum Probenhalterplättchen hin.



**Abbildung 3-24: Platinschild am Manipulator zum Schutz des Probenrandes vor Fremdmetallen beim Ionenbeschuss. Der Schild ist an einem Scharnier (nicht eingezeichnet) befestigt und wird mit dem Wobble-Stick auf die Probe geklappt. Mit einem Riegel wird er in dieser Position arretiert.**

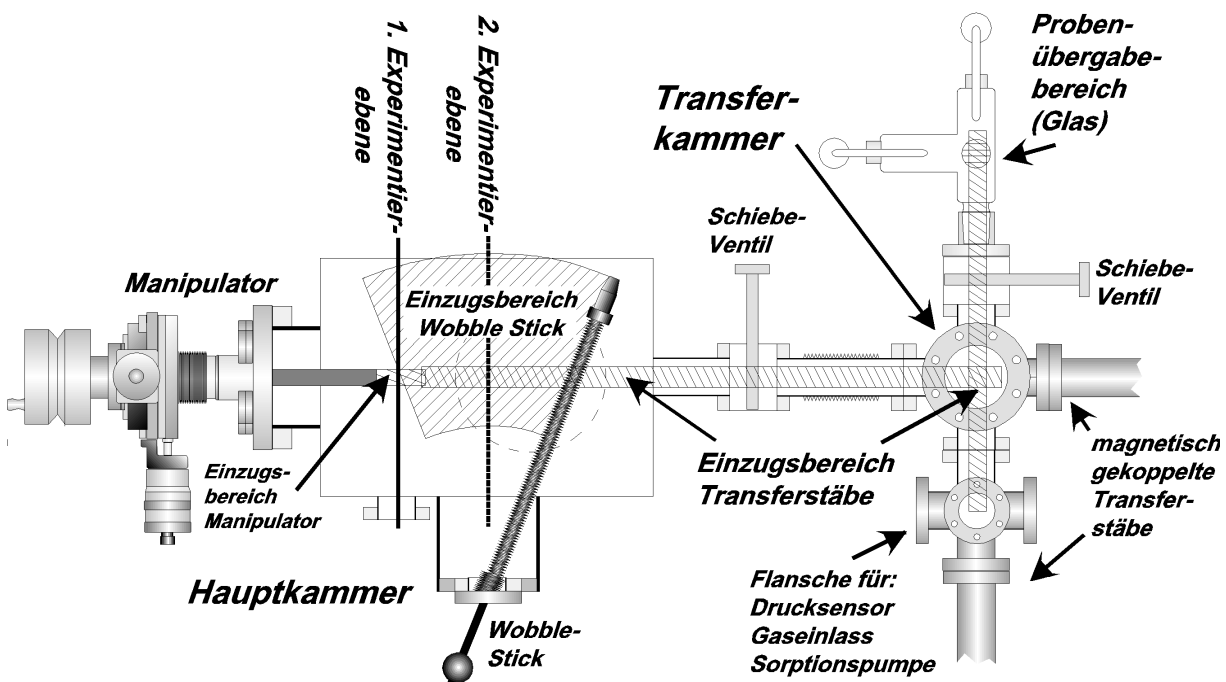


Die gesamte Fläche, die dem Ionenstrahl ausgesetzt ist, gehört auf diese Weise entweder zur sowieso anvisierten Probenoberfläche, oder besteht aus Platin, so dass an den Seitenflächen und Rändern schlimmstenfalls dieses Material ungewollt abgeschieden wird. Bei reinen Platinflächen stört das also nicht weiter, bei Platin-Ruthenium-Legierungen wird hingegen in diesen Bereichen natürlich das stöchiometrische Verhältnis geändert. Die Beiträge der betroffenen Bereiche zum Gesamtstrom sind aber gering, das kritische beim Vorhandensein von Molybdän oder Tantal war ja deren Fernwirkung auf die gesamte Probenoberfläche, die sie durch ihre Löslichkeit im Elektrolyten hatten. Da Platin sich auch hier ganz als Edelmetall verhält, entfällt dieser Punkt hier.

### 3.9.7 Aufbau des Transferweges

#### Übersicht

Der Transferweg ist am besten in einer Darstellung aus der Vogelperspektive zu verstehen, wie in Abbildung 3-25 gezeigt. Die langen Transferwege werden, wie üblich, mit magnetisch gekoppelten Transferstäben zurückgelegt. Auf eine Abbildung der kammerabgewandten langen „Ausleger“ dieser Werkzeuge wurde aus Platzgründen verzichtet. Beide Transferstäbe sind an der Schleusenkammer befestigt, einer übernimmt den Transport von dort in die Hauptkammer und der andere den in die elektrochemische Zelle.



**Abbildung 3-25: Ansicht der UHV/EC-Anlage (Abbildung 3-20) aus der Vogelperspektive zur Visualisierung des Transferweges. Für die Probe mit den verschiedenen Transportmechanismen (Transferstäbe, Wobble-Stick, Manipulator) erreichbare Bereiche sind schraffiert eingezeichnet.**

An der Schleusenkammer ist außerdem noch das 6-Wege-Kreuz sichtbar, an dem sich der Anschluss für die Sorptionspumpe, ein Gaseinlassventil sowie zwei Drucksensoren befinden. Einer der Drucksensoren ist mechanisch und zeigt schlicht die Druckdifferenz zwischen Schleuse und Labor an - diese Information ist sehr wichtig, bevor man das Schiebeventil zur Zelle hin öffnet. Diese ist so dicht konstruiert, dass ein zu starker Druckstoß leicht bewegliche Teile wie z.B. Stopfen herausschleudern würde.



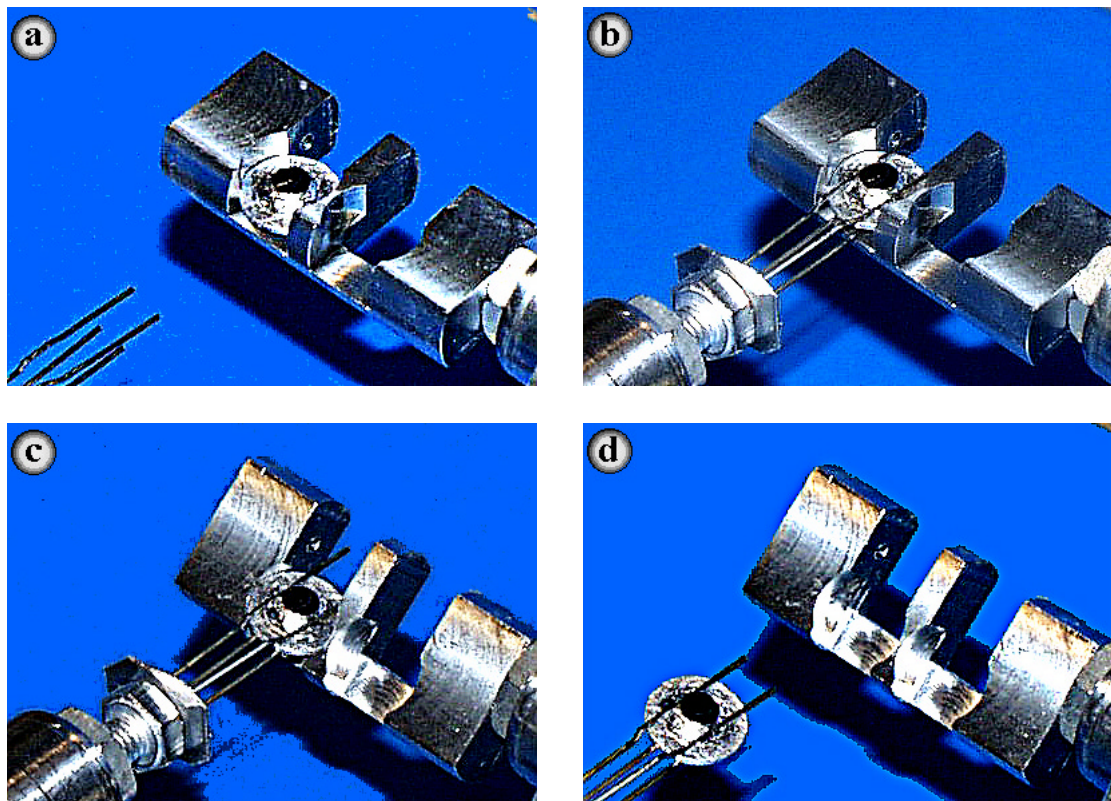
Die Einzugsbereiche der einzelnen Transferstäbe sind schraffiert eingezeichnet, ebenso wie der des Wobble-Sticks in der Hauptkammer und der noch recht kleine des zur Zeit verwendeten Präzisionstraslators für die UHV-Experimente. Wie man sieht, überlappen sich alle diese schraffierten Bereiche.

Entscheidend ist jetzt, wie die Übergabemechanismen zwischen den einzelnen Transfervorrichtungen realisiert worden sind. Innerhalb der Hauptkammer ist das schnell gesagt: Alles geschieht mit Hilfe des Wobble-Sticks. Schwieriger hingegen ist die Probenübergabe in der Schleuse sowie in der Zelle zu verwirklichen. Darauf soll im folgenden näher eingegangen werden, da hier einige Innovationen notwendig waren.

Innerhalb der Schleuse wäre zur Not noch der Einsatz eines Wobble-Sticks zum Umbetten der Probe von einem Transferstab zum nächsten möglich - innerhalb des Bereichs über der elektrochemischen Zelle aber ist für derartigen Luxus spätestens keinen Platz mehr, weshalb Lösungen gefunden wurden, die ausschließlich Bewegungen der einzelnen Probenhalter gegeneinander erfordern.

### Übergabeverfahren in der Transferkammer

Zu bedenken ist, dass die Transferstäbe nur zwei Arten von Bewegungen ausführen können: Vor und Zurück, sowie Drehung um die eigene Längsachse. Hat man größere Proben-träger zur Verfügung, so kann man Konstruktionen mit Gewinden oder Bajonettverschlüssen in Erwägung ziehen. Unser Probenträger jedoch muss flach und aus reinem Platin sein, er kann also nur umfasst werden, und bei der Übergabe müssen sich die jeweils verwendeten Halter komplementär verhalten, damit beide gleichzeitig die Probe umgreifen können.



**Abbildung 3-26: Prinzip der hilfsmittelfreien Probenübergabe in der Transferkammer. Im Stahlblock am Ende des einen Transferstabes ist die Probe aus der Hauptkammer gekommen und wird jetzt in die Klammer am anderen Transferstab übergeben, der sie zur elektrochemischen Zelle bringt.**

In Abbildung 3-26 ist der von uns entwickelte Übergabemechanismus innerhalb der Schleuse dargestellt - zur besseren Sichtbarkeit sind die Aufnahmen aber außerhalb der Vakuumanlage gemacht worden. Die Transporthalterung für den Transfer zwischen Schleuse und Hauptkammer besteht aus einem V2A-Stahl-Block, in den zwei spezielle Aussparungen eingefräst wurden, die je eine Probe aufnehmen können. Der Block ist exzentrisch am Transferstab befestigt, so dass durch dessen Drehung die Höhe der Probe variiert werden kann. Die Halterung für den Transfer in die Zelle, das Gegenstück bei der Übergabe also, besteht aus 4 dünnen Edelstahldrähten, zwischen denen die Probe sicher eingeklemmt ist, wie in der Abbildung zu erkennen. Zur Übergabe aus dem Edelstahlblock in diese Klammer wird dieser zunächst etwas nach unten gedreht und die beiden oberen, etwas längeren Drähte links und rechts der Probe über dem Probenträgerplättchen positioniert. Dann wird der Block nach oben gedreht, so dass sich die Klammer etwas öffnet, und der sie haltende Transferstab ein Stück weiter Richtung Probe geschoben werden kann. Auf diese Weise greifen dann auch die beiden unteren Drähte unter die Probe, so dass diese sicher in der Klammer liegt. Jetzt wird der Metallblock ein wenig nach unten gedreht, so dass er die Probe vollständig freigibt und diese somit endgültig an die Klammer übergeben wird.

Für die Übergabe in die Gegenrichtung wird der Metallblock abgesenkt, die Probe in der Klammer über einer der Aussparungen positioniert, der Metallblock nach oben gedreht, so dass die Probe erfasst wird, und schließlich lediglich die Klammer zurückgezogen. Die Methode zur Probenübergabe ist von ihrer praktischen Handhabung her sehr einfach und vor allem zuverlässig: es ist während des gesamten Projektes nicht einmal zu einem Probenverlust gekommen.

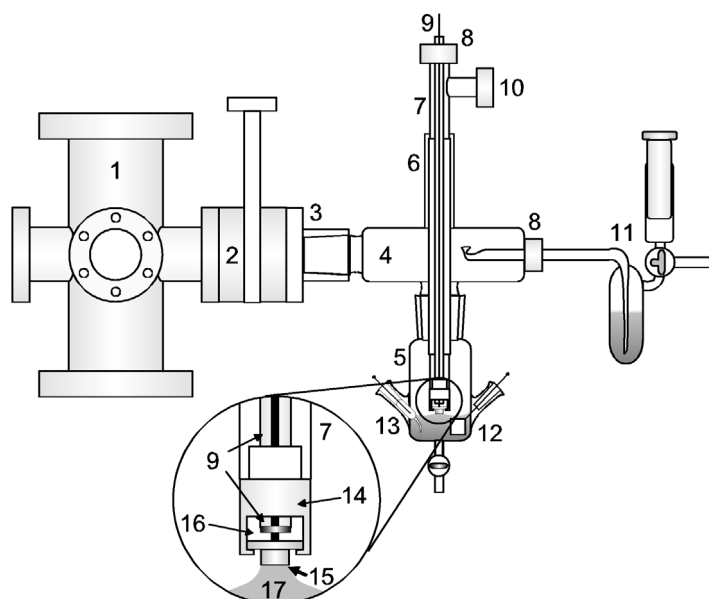
### **Option zum gleichzeitigen Einschleusen von drei Proben**

Während der Übergabeprozeduren kann in der zweiten Ablage im Metallblock eine andere Probe liegen, so dass insgesamt 3 Proben gleichzeitig ein- und ausgeschleust werden können (die dritte liegt in diesem Fall in der Klammer). Diese Option bringt im Rahmen längerer Messreihen wiederum eine enorme Zeitersparnis.

Die Probenentnahme aus dem Metallblock geschieht in der UHV-Kammer mit dem Wobble-Stick, dessen Greifer von vorne das Probenträgerplättchen problemlos und sicher erfassen kann.

Der Transferweg sowie die Verfahren zur Probenübergabe in beide Richtungen sind damit weitgehend erläutert. Ein entscheidender Punkt jedoch wurde bisher ausgespart, und der soll Thema des nächsten Abschnitts sein: die Probenhalterung für elektrochemische Experimente inklusive in-situ-FTIR, sowie die zugehörigen Mechanismen zur hilfsmittelfreien Probenübergabe.

### 3.9.8 Aufbau und Ankopplung der elektrochemischen Zelle



1. Transferkammer
2. UHV- Schiebeventil
3. Adapter DN40CF-Flansch auf konischen Glas-Normschliff
4. Probenübergabebereich, aus Glas.
5. Elektrochemische Zelle mit 3 Elektroden (2 eingezeichnet, siehe 12 und 13), 2 Anschlüssen zur Inertgasspülung durch die und über der Lösung (n. einz.), 2 Elektrolyteingängen (n. einz.), Elektrolytausgang nach unten. Probe kommt in KEL-F-Halterung (14) an Glaswelle (7) von oben aus dem Probenübergabebereich (4)
6. Luftdichte Präzisionsführung für Glaswelle (7)
7. Glaswelle, 16 mm Durchmesser, am Ende KEL-F-Halterung (siehe 3.9.9) für Meniskus (3.3.4) und in-situ-FTIR-Experimente (3.3.6) mit UHV-präparierten Proben.
8. PTFE-gedichtete „Rührdurchführungen“ für Spezialpipette (11) und Glasrohr (9)
9. Langes Glasrohr, konzentrisch durch die Glaswelle (7) und den KEL-F-Halter (14) geführt, um die Probe zu fixieren und zu kontaktieren
10. PTFE-gedichtete „Rührdurchführung“ zum mechanisch belastbaren Anschluss einer Inertgaszuleitung
11. Spezialpipette zum Benetzen und Abspülen der Probe mit Argon-gespültem Wasser
12. Gegenelektrode, Platinblech oder Glaskohle
13. Referenzelektrode nach Will,<sup>[WILL86]</sup> siehe auch Abschnitt 3.3.2
14. KEL-F-Probenhalter am Ende der Glaswelle (7), für detaillierte Beschreibung siehe Abschnitt 3.9.9
15. Probe mit präparierter Fläche nach unten.
16. Platinstift, der am Ende des Glasrohres (9) befestigt ist und von hinten zur Kontaktierung und Fixierung an die Probe gedrückt wird.
17. Hängender Meniskus unter der Probe (siehe Abschnitt 3.3.4)

**Abbildung 3-27: Seitenansicht der an die Schleusenkammer gekoppelten elektrochemischen Zelle. Die einzelnen Komponenten sind in der Legende erläutert. Im sogenannten Probenübergabebereich, dem Glaskörper über der Zelle, wird die Probe nach dem weiter unten in Abbildung 3-30 gezeigten Verfahren aus der Metallklammer in den KEL-F<sup>®</sup>-Halter umgesetzt.**

## Probenübergabebereich

Eine Seitenansicht der an der Schleusenkammer befestigten elektrochemischen Zelle ist in Abbildung 3-27 zu sehen, in der zugehörigen Legende sind alle Komponenten genau bezeichnet. Über der Zelle selbst ist der sogenannte Probenübergabebereich. Dies ist ein Glasbehälter, der horizontal durch einen Normschliff mittels eines Teflon<sup>®</sup>-Adapters an den CF-Flansch der Schleusenkammer gekoppelt ist. Nach unten hin ist, wiederum über einen konischen Normschliff, die Zelle selbst angeschlossen. Im Probenübergabebereich findet, wie der Name schon sagt, die Übergabe der Probe aus der Klammer am Transferstab in die KEL-F<sup>®</sup>-Halterung für Meniskus und in-situ-FTIR-Messungen statt – und umgekehrt. Diese speziell angefertigte Halterung wird weiter unten im Abschnitt 3.9.9 noch eingehend beschrieben werden. Von oben her ist das Führungsrohr für die Glaswelle angebracht, durch welches sich diese luftdicht, aber trotzdem praktisch reibungsfrei einführen lässt.

Außerdem befindet sich in diesem Bereich, rechts eingezeichnet, eine Vorrichtung zum sauberen Benetzen der Probe mit einem Tropfen Wasser, oder auch zum Abspülen von Elektrolyten vor einem Rücktransfer. Wenn das Wasser in dem kleinen Reservoir nicht benötigt wird, steht der 3-Wege-Hahn so, dass es ständig aus der Zelle heraus mit Inertgas durchsprudelt wird. Will man hingegen die Probe abspülen oder auch nur benetzen, so wird der Ausgang des Reservoirs an die Glasspritze gekoppelt. Zieht man diese auf, so saugt sie lediglich aus der Zelle heraus Inertgas an. Dann aber kann man mit ihr recht feinfühlig Wasser aus der gebogenen Pipette heraus unter die Probe dosieren, ohne das andere Teile in der Zelle dabei ungewollt nass werden. Nicht eingezeichnet ist in dieser Ansicht eine weitere „Spezialpipette“, die im rechten Winkel zu der eingezeichneten Benetzungspipette eingebaut ist (siehe auch Abbildung 3-25), und auch genau so aussieht – nur ohne den 3-Wege-Hahn und die Spritze. Sie dient lediglich zum Absaugen von Flüssigkeit unter der Probe, und hat zu diesem Zweck auch eine spitz zulaufende Öffnung mit besserer Saugwirkung. Da in der Zelle immer ein Inertgasüberdruck herrscht, braucht man für das Absaugen selbst keine weiteren Hilfsmittel. Beim Spülen der Probe wird die Absaugvorrichtung direkt unter dem Probenrand positioniert, auf diese Weise bleibt der Spülvorgang tatsächlich auf die Probenoberfläche selbst beschränkt. Die beiden Pipetten sind durch Rühradapter luftdicht in den Probenübergabebereich eingebaut.

Die Zelle unterhalb des Übergabebereiches ist eine Standardzelle und kann jeweils ausgetauscht werden, z.B. gegen eine doppelwandige zur Durchführung temperaturabhängiger Messungen. Einzige Bedingung für die Verwendung an der UHV/EC-Anlage ist eine nicht zu große vertikale Ausdehnung (sonst ist die Glaswelle zu kurz), und natürlich der passende Normschliff an der oberen Öffnung. In der eingezeichneten Zelle befinden sich eine Referenz- (Wasserstoffbläschen an platinierter Pt-Draht, nach Will <sup>[WILL86]</sup>) und eine Gegenelektrode. Letztere kann z.B. ein einfaches Platinblech sein, wir verwendeten aber meist eine aus Glas-kohlenstoff, abgetrennt durch eine Glasfritte. Auf diese Weise kann eine bei längeren Experimenten oft auftretende Entwicklung von Wasserstoff vermindert und vor allem von der Arbeitselektrode getrennt werden. Ansonsten würde man durch die zusätzliche Oxidation des Wasserstoffes an der Arbeitselektrode überlagerte Ströme erhalten.

Um die Zelle auf Funktionstüchtigkeit und den Elektrolyten auf Sauberkeit überprüfen zu können, ist zusätzlich ein einfaches Platinblech als Testelektrode eingebaut. An dem wohl-bekannten zyklischen Voltamogramm für polykristallines Platin lassen sich Veränderungen jeglicher Art leicht ablesen.

Die verwendeten Zellen haben außerdem ein bis zwei Zuleitungen für Elektrolyt und bei Bedarf auch eine verschließbare Ausflussöffnung in Probenhöhe. Ist diese geöffnet, so kann Elektrolyt nachgeführt und trotzdem der Flüssigkeitspegel in der Zelle gehalten werden. Dies ist z.B. sinnvoll, um während eines Experimentes Lösungswechsel unter Potentialkontrolle durchführen zu können.

### **Herstellen der Meniskusanordnung**

Das für diese Arbeit am häufigsten durchgeführte Experiment war die elektrochemische Charakterisierung von im UHV präparierten Modellelektroden. Hierfür wurde in einem ersten Schritt, gleich nach dem Einsetzen der Probe in den KEL-F-Halter, ein Tropfen reines und inertgasdurchspültes Wasser mit der Spezialpipette unter die Probe gebracht. Dieser war nicht nur ein guter Schutz der Probe vor Verunreinigungen (auch ein Inertgas ist kein Ersatz für UHV), sondern half auch bei der sauberen Herstellung der Meniskuskonfiguration. Die Probe musste nur so weit nach unten geschoben werden, bis der Tropfen die Oberfläche berührte. Ohne diesen Tropfen konnte es leicht passieren, dass der KEL-F-Halter in Kontakt mit der Flüssigkeit kam. Zwar ist dieser sauber, leider aber wird auf diese Weise die Probe von allen Seiten mit einem Wasserfilm benetzt, der auch nach Herstellung des Meniskus bestehen bleibt. Resultat sind dann parasitäre Ströme, die nicht zur präparierten Oberfläche gehören. Da die ungewollt benetzten Bereiche nur eine dünne Elektrolytverbindung zur Zelle haben, ist den entsprechenden Strom-Spannungskurven eine starke ohmsche Komponente überlagert. Diese äußert sich durch sehr schräge und vergrößerte zyklische Voltamogramme. Die unerwünschte Elektrolytbrücke konnte nur durch einen recht hochgezogenen Meniskus bei gleichzeitiger starker Argonspülung, in Extremfällen unterstützt durch leichte Wasserstoffentwicklung an der Probe, wieder aufgelöst werden.

In jedem Fall also ist die Herstellung des Meniskus mit Hilfe des hängenden Wassertropfens der vorzuziehende, sicherere Weg. Für die Feinregulierung der Höhe der Probe über der Wasseroberfläche wurde eine leicht schräge Stange verwendet, auf welcher die seitliche Abzweigung am oberen Ende der Glaswelle aufgelegt und durch Drehung der Welle verschoben werden konnte. Stufenlose und präzise Höhenregulierung waren so gleichzeitig mit sicherem Halt der Welle realisiert.

### 3.9.9 Spezieller Probenhalter für UHV/EC- und in-situ-FTIR-Experimente

Die Konstruktion dieses Halters war mit die schwierigste technische Aufgabe im Rahmen des Projektes. Die kritischen Punkte waren die geringe zulässige Größe (16 mm Obergrenze im Durchmesser, aber Platz für Probenplättchen mit 12 mm), die Notwendigkeit eines inerten Materials (bei FTIR-Experimenten voller Lösungskontakt), ein guter elektrischer Kontakt zur Probe, für FTIR-Messungen eine Möglichkeit zum Pressen der Probenoberfläche gegen das Fenster der Dünnschichtzelle, sowie eine Möglichkeit zur reibungslosen Probenübergabe aus der und in die Klammer am Transferstab der Schleusenkammer. Die möglichen Relativbewegungen bei dieser Übergabe sind Translation des Transferstabes mit der Klammer am Ende (siehe Abbildung 3-26) sowie Höhenänderungen der neu zu konstruierenden Halterung, die sowieso für Meniskus- und FTIR-Experimente möglich sein müssen.

Außerdem müssen natürlich alle Teile mit den üblichen Verfahren zu reinigen sein, und nachfolgend ohne Werkzeug leicht zusammenzubauen. Zunächst zum Material: Hier wurde KEL-F<sup>®</sup> gewählt, ein inerter Kunststoff ähnlich wie Teflon<sup>®</sup>, der jedoch formstabiler und mit Zerspanungstechniken präziser zu bearbeiten ist. Ferner wurde für den Halter eine zylindrische Form, mit einem Außendurchmesser von 14 mm gewählt. Auf diese Weise ist in jedem Fall ein wenig Luft zwischen diesem und den Führungen für die Glaswelle, an deren Ende er sich befindet, so dass eine reibungslose Handhabung garantiert ist.

#### Grundidee

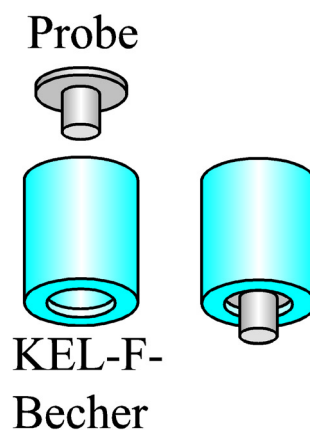
Die recht komplexe Geometrie des neu entwickelten Halters lässt sich am besten nachvollziehen, wenn die Situation in den einzelnen Stadien des Experimentes klar ist. Beginnen wir mit der Meniskusordnung: Hier muss die Probe schlicht mit dem „Gesicht“ nach unten aus der Halterung herausragen.

Dieser könnte für diesen Zweck schlicht ein Becher sein, an dessen Boden das Proben-trägerplättchen liegt.

Im Boden würde ein Loch genügen, um die Probenoberfläche selbst hinausschauen zu lassen. In nebenstehender Abbildung ist dieses einfache Grundkonzept grafisch dargestellt. KEL-F ist leider nicht in dem Maße hydrophob wie Teflon, so dass ein Kontakt des Halters mit dem Elektrolyten in Meniskusordnung vermieden werden sollte: dies würde zu einem großflächigen Benetzen des Halters und damit auch aller Flächen der Probe führen.

Der Boden des Bechers sollte damit so dünn wie möglich sein, um die Probe möglichst weit aus ihm hinausschauen zu lassen. Wir wählten hier einen halben Millimeter. Der nächste Schritt ist der elektrische Kontakt. Dieser erfolgt von der Rückseite her, ein langes stabiles 5 mm-Glasrohr mit einem durchgehenden Platindraht wurde hierfür verwendet.

Ein kurzer 1 mm dicker Pt-Stift am unteren Ende des Drahtes, der eine dünne Pt-Scheibe mit 5 mm Durchmesser durchstößt und daran festgepunktet ist, erlaubt einen starken Andruck mit Hilfe des Glasrohrs und damit, in diesem Zusammenhang, einen zuverlässigen Kontakt. Im Glasrohr ist der Platindraht am unteren Ende auf einem längeren Stück in Polyethylen eingeschmolzen, welches ein Eindringen von Luft auf diesem Weg verhindert.



**Abbildung 3-28: Becher aus KEL-F als inerten Probenhalter für in-situ-FTIR und Meniskussmessungen - es fehlt noch die Möglichkeit zum Einsetzen und Entnehmen der Probe**

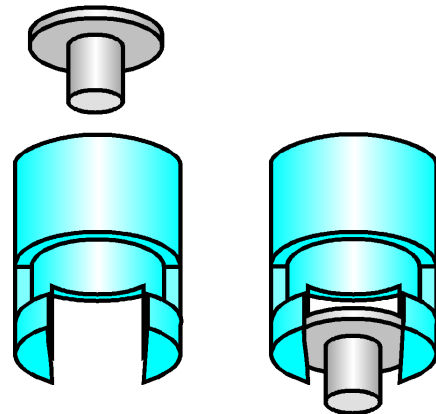


### Möglichkeit zum Einsetzen und Entnehmen der Probe

Ein einfacher Becher mit Loch im Boden reicht als Probenhalter aber noch nicht aus, schließlich muss die Probe ja auch irgendwie dort hineingelangen. Zu diesem Zweck ist der Becher etwa 3 mm über dem Boden zur Hälfte aufgeschnitten.

Die Probe kann so von vorne hinein-gelegt und auch wieder entnommen werden.

Für eine Übergabeprozedur mit Hilfe der Klammer am Transferstab ist es aber auch entscheidend, dass die Probe gleichzeitig von Becher und Klammer umfasst werden kann. Dafür musste der Becher noch weiter aufgeschnitten werden, und zwar in Form einer U-förmigen Aussparung von unten her durch den gesamten Becher, in der Breite der Klammer. Am Boden des Bechers ist auf diese Weise nicht mehr nur ein Loch, sondern eine breite Lücke, durch welche die Probe nach unten schaut. Der Probenträger ruht nur noch auf zwei kleinen Kreissegmenten und ist von einem etwa 2 mm hohen Rand umgeben, der sie zu den Seiten hin hält.

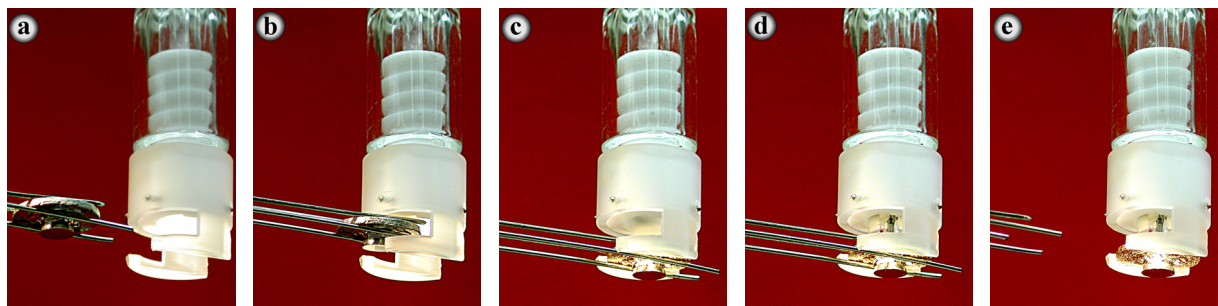


**Abbildung 3-29: Modifizierte Variante des KEL-F®-Bechers. Von vorne kann die Probe mit der Klammer am Transferstab eingesetzt und auch wieder entnommen werden.**

Das Prinzip der Übergabe von der Klammer in den KEL-F®-Halter ist in Abbildung 3-30 gezeigt. Die Glaswelle wird so weit nach unten geschoben, dass die Klammer mit der Probe in die Halterung hineingefahren werden kann (a-b).

Dann wird die Glaswelle etwa 2 mm hochgezogen, damit die Probe in der Halterung zum Liegen kommt (c) (siehe auch Abbildung 3-29 rechts). Nachfolgend wird das Glasrohr mit dem Platinstift am Ende (Nr. 7 und 16 in Abbildung 3-27) von oben an die Probenrückseite gedrückt (Bild d, dort aber etwas schwer zu erkennen), so dass die Probe gesichert ist und die Klammer in Richtung Transferkammer zurückgezogen werden kann (e).

Die Übergabe in die Gegenrichtung erfolgt genau umgekehrt, man kann die Bilder entsprechend von rechts nach links durchgehen.



**Abbildung 3-30: Prinzip der Probenübergabe aus der Klammer am Transferstab aus der Schleuse in den KEL-F®-Halter**

### Befestigung der Halterung an der Glaswelle

Eine weitere Schwierigkeit war nun die Befestigung des Bechers am unteren Ende der Glaswelle. Da durch den Kontaktstift von oben her Druck auf die Probe ausgeübt und damit der ganze Probenhalter von der Glaswelle weggedrückt wird, muss die Verbindung zugfest sein. Außerdem muss Platz für das zentriert durchgeführte Glasrohr mit dem Kontaktstift am Ende vorhanden sein.

Wir wählten folgenden Weg, der prinzipiell auch in Abbildung 3-30 zu erkennen ist: Ein Teflonzylinder wurde auf der einen Seite auf den Innendurchmesser des KEL-F-Bechers gebracht, und auf der anderen auf den des Glasrohres am Ende der Glaswelle. Ein durchgehendes Loch von etwa 5 mm Durchmesser wurde außerdem durch die Mitte des Zylinders gebohrt, um das Glasrohr mit dem Kontaktstift durchführen zu können. Der Teflon-Zylinder wird ein Stück in den KEL-F-Halter geschoben und darin durch zwei 1 mm-Pt-Stifte arretiert, die links und rechts der zentralen Bohrung durch beide Teile getrieben werden. Der Innendurchmesser des Glasrohres, das sich am unteren Ende der Glaswelle herstellerseitig befindet, beträgt etwa 12 mm. In den Teflon-Zylinder, der hier hineinpasst, wird ein grobes Gewinde geschnitten, eine Furche von etwa 1 mm Tiefe. Das Glasrohr hingegen wird leicht angeschmolzen und eine kleine Nase nach innen gedrückt, die als Gegenstück zum Gewinde im Teflon ausreicht. Der Teflonzylinder mit dem Probenhalter daran kann nun bequem in die Glaswelle hineingeschraubt werden und ist darin sicher befestigt.

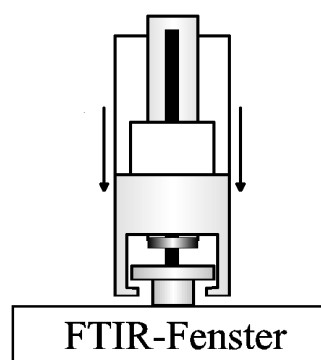
### Weitere Anschlüsse an der Glaswelle

Die weiteren Konstruktionen rund um die Glaswelle, die man in Abbildung 3-27 erkennt, sind auch noch von Bedeutung, und sollen daher kurz beschrieben werden. Zunächst das gegenüberliegende Ende: hier wurde eine sogenannte Rührdurchführung (8) angebracht, durch den das dünne Glasrohr luftdicht in die Welle laufen kann. Seitlich geht am oberen Ende eine Abzweigung mit einer weiteren Rührdurchführung ab (10). Dies ist ein Anschluss für eine Spülung mit Inertgas, die aus folgendem Grund nötig ist: Die Glaswelle stellt konstruktionsbedingt ein großes Totvolumen dar, welches allein durch die Inertgasspülung innerhalb der Zelle nur langsam von den darin vorhandenen Luftresten befreit würde. Mit dem Vokabular der Vakuumphysik gesprochen handelt es sich hier um eine Art virtuelles Leck, aus welchem in geringem Maße kontinuierlich Verunreinigungen strömen würden. Wenn man nun aber gezielt durch den zusätzlichen Anschluss von außen Inertgas in die Glaswelle leitet und von dort in die Zelle, ist das kritische Totvolumen schnell sauber gespült. Die Abzweigung hat außerdem noch eine schlichte mechanische Funktion: Das dünne Glasrohr wird bei befestigter Probe mit einer Feder nach unten gedrückt, um den Kontaktstift ständig auf Druck gegen die Probe zu halten. An dem seitlich abzweigenden Glasrohr kann diese Feder leicht eingehängt werden.

### Verwendung in Dünnschicht-FTIR-Experimenten

Am Ende dieses Abschnittes soll jetzt noch klar werden, wie der nun fest an der Glaswelle befestigte Probenhalter mit darin befindlicher Probe sich bei in-situ-FTIR-Experimenten bewährt – immerhin eine entscheidende Randbedingung für das Gesamtkonzept.

Die Probe wird zunächst auf das Fenster am Boden der FTIR-Dünnschichtzelle abgesenkt, und dann die Glaswelle zusätzlich nach unten gedrückt. Was passiert? Das Glasrohr mit dem Kontaktstift am Ende wird entgegen der Federspannung etwas aus der Glaswelle herausgedrückt, der KEL-F-Halter bewegt sich hingegen vom Probenträgerplättchen weg in Richtung Fenster.



**Abbildung 3-31: Funktionsweise des KEL-F-Probenhalters (nur schematisch gezeichnet) in in-situ-FTIR-Experimenten. Der Halter wird nach unten geschoben, so dass sich die Probe frei verkippen und an das Fenster anschmiegen kann. Anpressdruck und elektrischer Kontakt erfolgen durch den Platinstift am Ende des Glasrohres.**



Das Probenträgerplättchen selbst hat in der Mitte ein Loch von etwa 2 mm Durchmesser, durch welches der Kontaktstift direkt und vor allem zentrisch auf die Probenrückseite drückt.

Da das Plättchen nicht mehr am Boden des KEL-F-Halters fixiert ist, kann sich die Probe frei verkippen und auf diese Weise optimal an das Fenster der Dünnschichtzelle anschmiegen – die für in-situ-FTIR-Messungen angestrebte Idealsituation.

Der Anpressdruck wird durch die Kraft auf die Glaswelle geregelt, wobei wiederum die rechtwinklige Abzweigung an deren oberen Ende bemüht wird, um eine Zugfeder zwischen ihr und der FTIR-Zelle zu befestigen.

### **3.9.10 Kombination der UHV-Präparation mit elektrochemischen in-situ-FTIR-Experimenten**

Die experimentelle Konfiguration für in-situ-FTIR-Experimente ist in den Abschnitten 3.3.6 und 3.9.9 bereits detailliert erläutert worden. An dieser Stelle soll daher nur kurz die Vorgehensweise bei der Herstellung dieser experimentellen Bedingungen erläutert werden. Die Proben werden nach der Übergabe in den KEL-F-Halter wie vor der Herstellung der Meniskuskonfiguration mit einem Tropfen Wasser benetzt – zum Schutz vor Verunreinigungen, denn nachfolgend müssen sie einen kurzen Weg durch die Laborluft überstehen. Es ist leicht einzusehen, dass das in-situ-FTIR-Gerät nicht geeignet war, direkt an die Transferkammer gekoppelt zu werden. Die Probe wurde dann unter Potentialkontrolle in die Dünnschichtzelle eingesetzt und die Glaswelle unter Federspannung gegenüber dieser Zelle gebracht. Damit war die Dünnschichtkonfiguration hergestellt und die Messung konnte beginnen. Es sei betont, dass die Ströme, die unter Potentialkontrolle aufgezeichnet werden können, in diesem Fall wertlos sind: sie stammen nicht nur von der präparierten Probenoberfläche, sondern von allen eingetauchten Metallteilen inklusive des Pt-Probenträgers und des Kontaktstiftes. Die aufgezeichneten FTIR-Daten sind jedoch natürlich die gleichen, als wäre nur die präparierte Oberfläche unter Potentialkontrolle.

Die experimentelle Situation bei den FTIR-Experimenten ist die gleiche wie etwa bei der Untersuchung von an Luft durch Flammentempere präparierten Einkristallen. Diese werden üblicherweise in einer Argon-Wasserstoff Atmosphäre abgekühlt und nachfolgend ebenfalls mit einem Tropfen Wasser geschützt in die FTIR-Zelle transferiert. Durch die Verwendung von UHV-Präparation entsteht also keine experimentell prinzipiell neue Situation.

### 3.9.11 Zusammenfassung zur neuen UHV/EC-Anlage

Die in dieser Arbeit aufgebaute UHV/EC-Anlage ist im vergangenen Kapitel detailliert von Konzept und Realisierung her erklärt worden. Eine ganze Reihe technischer Neuerungen war nötig, um an jeder Stelle einen mechanisch sicheren und chemisch sauberen Probentransport zu gewährleisten. Vor allem die Mechanismen zur Übergabe im UHV (Abbildung 3-26) oder in Inertgasatmosphäre (Abbildung 3-30) ohne weitere Werkzeuge stellten hier eine besondere Herausforderung dar, ebenso wie die Konstruktion eines chemisch inerten Probenhalters mit leichtem Probenwechsel, mit dem sowohl Meniskus- wie auch in-situ-FTIR-Experimente durchgeführt werden können.

Auch die Kombination der zahlreichen Instrumente bei gleichzeitig guter Überwachungs- und Positionierungsmöglichkeit in der sogenannten „1. Experimentierebene“ (Abbildung 3-21) unter Berücksichtigung der für die einzelnen Instrumente und in ihrem Zusammenspiel zu beachtenden Randbedingungen erforderten einiges an Planungsaufwand.

Eine Demonstration der Funktionsfähigkeit des Gesamtsystems sparen wir uns an dieser Stelle, es sei auf die Daten in den Kapiteln 4 und 6 verwiesen, für deren Messung das neue System vorwiegend zur Anwendung kam.

Aus finanziellen Gründen fehlen der Anlage bisher noch einige Komponenten, wie z.B. der Elektronenenergieanalysator zur Durchführung von AES- und XPS-Messungen. Auch wurde Thermodesorptionsspektroskopie noch nicht im Rahmen des laufenden Projektes angewandt, von einigen Probeläufen einmal abgesehen. Der Einsatz der Anlage für die Ex-Situ-Analyse von Elektrodenoberflächen nach elektrochemischen Experimenten bleibt damit Gegenstand für nachfolgende Projekte der Arbeitsgruppe.

### 3.10 Erweiterung der STM-UHV-Apparatur

#### 3.10.1 Anwendung der Tunnelmikroskopie zur Analyse von Modelloberflächen

Die in Kapitel 3.9 beschriebene UHV/EC-Anlage wurde vorwiegend für die Präparation von Pt-Ru-Legierungen im UHV durch thermische Behandlung und Ionenbeschuss verwendet. Die gewonnenen Resultate, die in Kapitel 3.10.12 zusammengefasst werden, warfen einige Fragen bezüglich der genauen Rolle der Struktur von Pt-Ru-Oberflächen im Zusammenhang mit deren katalytischer Aktivität auf. In Kapitel 5 werden diese Dinge näher diskutiert. Es erschien deshalb sinnvoll, über Möglichkeiten zur Kombination von UHV-STM-Experimenten an einkristallinen Elektroden und elektrochemischer Charakterisierung derselben nachzudenken. Derartige Messungen waren in der bisherigen Literatur nicht zu finden, es gab lediglich parallele Messreihen, in denen auf der einen Seite im UHV Modellflächen präpariert und auch präzise mit STM und elektronenspektroskopischen Methoden untersucht wurden, und auf der anderen Seite elektrochemische Charakterisierungen möglichst ähnlicher Flächen vorgenommen wurden. Eine UHV/EC-Transferanlage mit der Möglichkeit zu STM-Messungen existierte jedoch bisher noch in keinem Labor.

Das an unserem Institut vorhandene UHV-STM-System der Firma *Omicron* erschien prinzipiell zur Realisierung derartiger Messungen geeignet, denn es arbeitet von Haus aus mit austauschbaren Proben und verfügt außerdem über ein Schleusensystem, welches allerdings für die zur Durchführung von UHV/EC-Experimenten besonderen Anforderungen umgerüstet und optimiert werden musste.

#### 3.10.2 Kurze Beschreibung des vorhandenen UHV-Systems

Das UHV-System der Firma *Omicron*, dessen Umbau in diesem Kapitel beschrieben wird, ist bereits in einer Reihe von Arbeiten <sup>[HEU94, HOST96, ZHANG97, JOHN99]</sup> und Projekten <sup>[KULA971, KULA972, HOST97]</sup> verwendet worden, und soll an dieser Stelle daher nur knapp charakterisiert werden. Es ist ausgestattet mit einem *Omicron STM 1*, ein System mit Drei-Röhrchen-Scanner und austauschbarer Spitze. Atomare Auflösung auch auf Metallen kann damit standardmäßig erreicht werden. Die zugehörige Steuerelektronik ist in unserem Labor entworfen und aufgebaut worden, <sup>[CUSZDI93]</sup> ebenso wie die PC-gestützte Kontrollsoftware. <sup>[HEU94]</sup> Die Probe wird gegenüber dem STM in eine Halterung in einem Metallblock eingesetzt, der zur Grobannäherung der Probe an die Spitze auf einem *Microslide*<sup>®</sup>-Trägheitsantrieb mit zwei Bewegungsrichtungen sitzt. Damit kann die Probe sowohl in den mit Piezos erreichbaren Arbeitsbereich der Spitze gefahren, wie auch seitlich zum Wechsel des Abtastbereiches verschoben werden. In Arbeitsposition hängt das gesamte STM-System an vier Stahlfedern und wird durch eine Wirbelstromanordnung aus Permanentmagneten und Kupferlamellen gedämpft.

Die Präparation der Probe geschieht in einem separaten Manipulator, aus dem sie mit einem Wobble-Stick herausgeholt und in das STM eingesetzt wird. Der Manipulator befindet sich in einer separaten Präparations- und Analysekommer, die jedoch mit großem Querschnitt an die STM-UHV-Kammer gekoppelt ist und mit dieser eine Einheit darstellt.

Ausgestattet ist sie mittlerweile mit einem kombinierten LEED/Auger-System, einer Ionenkanone zur Probenreinigung (*ISE 5*), einem 3fach-Elektronenstrahlverdampfer (alles *Omicron*), sowie einem Elektronenstrahlverdampfer der Firma *evap 100 (Caburn MDC)*, einer Kelvinsonde (*KP 2000*) der Marke *KP Technologies* und einem optischen Pyrometer (*EG&G/Heimann*) zur Messung von Probertemperaturen.

Der Manipulator ist ausgestattet mit einer indirekten resistiven Probenheizung sowie einer Direktstromheizung, letztere vorwiegend zur Arbeit mit Halbleiterproben.

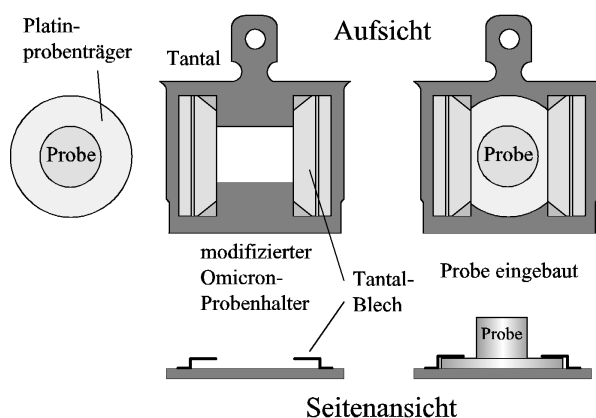
Im Normalbetrieb wird das gesamte System von einer Ionengetterpumpe (*Varian Star-Cell 120 l/sec*) auf UHV gehalten, wobei ein Basisdruck von etwa  $10^{-10}$  mbar erreicht wird.

Das System wird während des Ausheizens von einem isolierenden Häuschen umgeben und kontrolliert von einer kleinen prozessorgestützten Steuereinheit auf eine Endtemperatur von 170°C gebracht, dort mehrere Stunden gehalten und langsam wieder heruntergefahren. Während des Ausheizens ist zusätzlich eine kleine Turbomolekularpumpe (*Pfeiffer TPU 60*) an die Kammer angeschlossen, um desorbierendes Material aus dem System heraus zu transportieren, insbesondere auch solches aus der Ionengetterpumpe, die auf diese Weise regeneriert wird. Als Vorpumpe für die *TPU 60* dient eine einfache ölgedichtete Drehschieberpumpe (*Balzars*). Die Turbopumpe befindet sich hinter einem Pneumatisch betätigten UHV-Schiebeventil, welches im Normalbetrieb geschlossen ist. Zwischen diesem Ventil und der Turbopumpe ist noch eine Abzweigung, die auf einem langen Weg über mehrere Flanschbauteile und ein Ganzmetallventil bis zur Schleuse führt. Über dieses Ventil wird beim Einschleusen von Proben die Transferkammer abgepumpt, was zwar zu keinen besonders guten Enddrücken führt, aber für das Einschleusen von Proben mit undefiniertem Oberflächenzustand, die anschließend im UHV präpariert und analysiert werden, völlig ausreicht. Für die in unserem Projekt durchgeführten Transferexperimente im Zusammenhang mit elektrochemischen Analyseschritten waren hier jedoch eine Reihe von Änderungen notwendig, die ausführlich in Kapitel 3.10.7 beschrieben werden.

### 3.10.3 Probenhalter

Alle Proben verblieben auf den in Abschnitt 3.3.8 beschriebenen Probenträgerplättchen aus Platin, da sie hierin einen mechanisch sicheren Sitz hatten und gleichzeitig gut handzuhaben waren – vor allem waren sie so leicht in einen etwas größeren Probenträger integrierbar, der mit dem *Omicron*-System kompatibel war.

In Abbildung 3-32 ist dieser abgebildet, er besteht aus dem von der Firma gelieferten Standardplättchen für indirekte Heizung\*, auf welches zwei kleine Winkel aus dünnem Tantalblech aufgepunktet† sind, um den Pt-Probenträger zu halten. Vor der Verwendung wurde er sorgfältig gereinigt und lange im UHV bei hohen Temperaturen ausgegast.



**Abbildung 3-32: Links: Modifizierter Omicron Probenhalter zur Aufnahme des von uns verwendeten Platin-Probenträgers (Abbildung 3-6). Zwei stufenförmige Tantalbleche halten die Platinscheibe fest. Rechts: Probenträger eingebaut in Omicron Probenhalter.**

\* also ohne Kontakte für die im System ebenfalls vorgesehene Direktstromheizung und außerdem nach hinten offen, um die Probe unmittelbar der Wärmestrahlung des Heizers auszusetzen

† für dieses Material wurde das Punktschweißgerät mit speziellen Wolframelektroden ausgerüstet

### 3.10.4 Technische Randbedingungen zur Ankoppelung einer elektrochemischen Zelle

In den meisten in der Literatur beschriebenen UHV/EC-Transferanlagen wird eine elektrochemische Zelle von unten her in eine inertgasgefüllte Schleusenkommer eingeführt, [LIAN93, LEU91, SORI96, YAT981, BOR931] Flusszellenanordnungen sind ebenfalls üblich. [LEU91, SORI96]

Die vertikale Anordnung hat Vorteile, weil auf diese Weise durch ein einfaches doppelwandiges Rohr ein Elektrolytablauf realisiert werden kann.

Die Probe ist oft fixiert, und die Zelle selbst der bewegliche Teil, der dann zur Herstellung des Flüssigkeitskontaktes unter die Probe geschoben wird. Als bewegliche Durchführung für die Zelle wird oft eine Präzisionsglaswelle verwendet, die in einer passgenauen Glasführung in Längsrichtung bewegt und um ihre Achse gedreht werden kann. In die Glaswelle können dann alle nötigen Flüssigkeitszu- und -abflüsse eingearbeitet werden sowie die nötigen elektrischen Kontakte.

Auch in unserem Fall wäre eine solche vertikale Anordnung ideal gewesen, leider aber ließen die geometrischen Randbedingungen, die im folgenden beschrieben werden, eine solche Lösung nicht zu.

Als Kammer für die elektrochemischen Experimente kommt nur die Schleusenkommer in Frage. Unter dieser jedoch befindet sich in zu kurzem Abstand der Stahltisch, auf dem die gesamte Anlage montiert ist, und der für die Ausheizprozeduren nötig ist. Es ist also darunter schlicht nicht genügend Platz vorhanden, um in gerader Linie einen Aufbau absenken zu können, der in Arbeitsposition bis in die Mitte der Schleuse reicht. Man hätte die Schleuse weiter von der Hauptkommer entfernen können, dann jedoch hätte die Reichweite des verfügbaren Transferstabes nicht mehr ausgereicht, um die Probe bis in den Manipulator der Hauptkommer bringen zu können. Ein längerer Transferstab hätte eigens angefertigt werden müssen, was den engen Kostenrahmen des Projektes gesprengt hätte.

Um trotzdem eine elektrochemische Zelle in die Schleuse einführen zu können, blieb nur der horizontale Weg. Die Schleusenkommer hatte seitlich einen zusätzlichen Flansch, an den ein Ventil für die Flutung mit Argon angebracht war. Dieses wurde mit einem Zwischenstück an eine andere Stelle verlegt, so dass der Flansch zur Verfügung stand. Es wurde dort ein Balgzugschieber (engl. *gate valve*) eingesetzt, durch den hindurch eine Zellkonstruktion (Details siehe folgender Abschnitt) in die argongeflutete Schleuse gebracht werden konnte. Natürlich konnte für diesen Zweck nicht einfach der Schieber zur Umgebung hin geöffnet werden, schließlich soll ja vor allem während der elektrochemischen Prozeduren eine Inertgasatmosphäre in der Schleuse herrschen. Es wurde daher eine sogenannte „Schleusen-vorkammer“ konstruiert, bestehend aus einem 4-Wege-Kreuz, in welchem die elektrochemische Zelle vor der Verwendung „geparkt“ wird. Dieser Bereich wird bei angeschlossener Zelle nie evakuiert, Sauberkeit wird nur durch ausgiebige Argonspülung gewährleistet. Das Schiebeventil zwischen Vorschleuse und Schleuse wird nur geöffnet, wenn auf beiden Seiten eine saubere Argonatmosphäre herrscht.

Die Gaszuleitungen wurden so realisiert, dass vor dem Öffnen ein Druckausgleich durchgeführt werden konnte, um Druckschläge auf das empfindliche Schiebeventil und auch die elektrochemischen Komponenten zu vermeiden.

### 3.10.5 Aufbau der Miniaturzelle

#### Grundprinzip

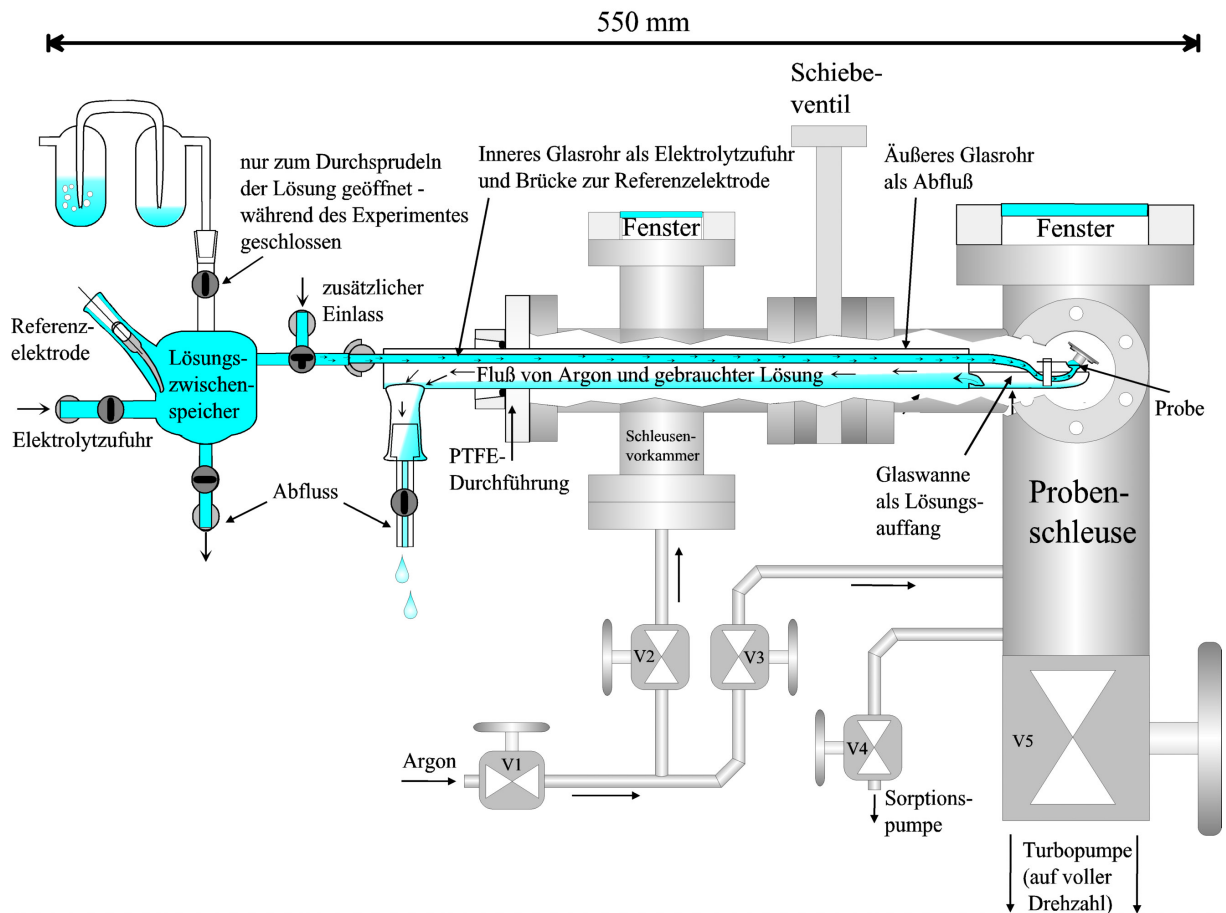
Die elektrochemische Zelle selbst wurde sehr klein konstruiert, da der Abstand zwischen der präparierten Oberfläche der jeweiligen Probe und dem Probenhalter bei einigen Proben recht gering war. Die Herstellung eines sauberen Meniskus ist somit sehr riskant, die Gefahr einer versehentlichen Benetzung undefinierter Probenflächen oder sogar anderer Metalle (Probenhalter) ist groß. Die sicherste Lösung ist hier eine Zelle, die nicht viel größer als die präparierte Oberfläche selbst ist, in unserem Fall 5 mm.<sup>[BOR931]</sup> Dann kann sich der Elektrolyt schon physikalisch nicht über den gewünschten Bereich heraus ausbreiten. Ferner ist es für viele Experimente sinnvoll, abwechselnd mit verschiedenen Flüssigkeiten zu arbeiten, weshalb die Zelle als Flusszelle realisiert wurde. Auch hierfür ist ein geringes Zellvolumen für einen möglichst vollständigen und sauberen Elektrolytwechsel natürlich von Vorteil. Kernstück dieser Miniaturzellenkonstruktion ist ein etwa 30 cm langes Glasrohr mit einem Durchmesser von 19 mm.

#### Ankopplung an die Schleusenkammer

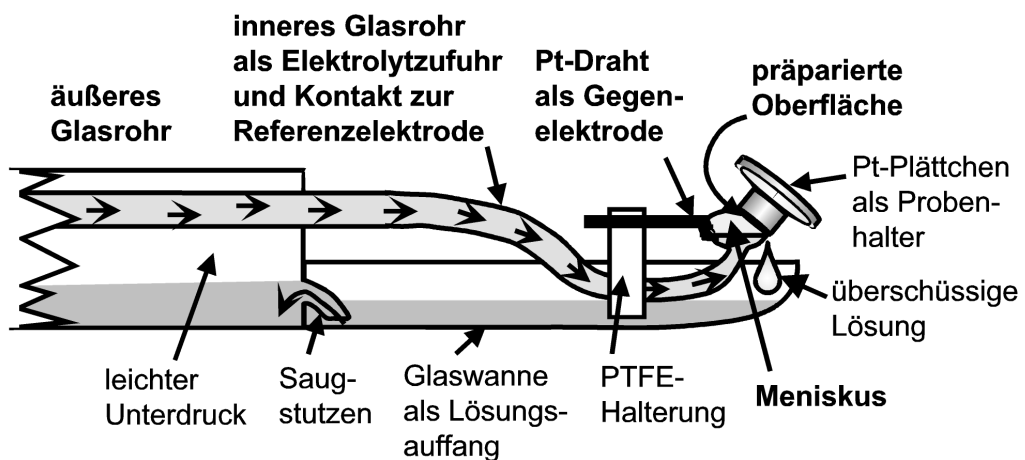
Die wichtigsten Teile der Konstruktion in eingebautem Zustand sind in Abbildung 3-33 maßstabsgetreu dargestellt. Um das Hauptrohr dicht durch den DN40CF-Flansch der Schleusenvorkammer zu führen, wurde ein Adapterflansch aus Teflon<sup>®</sup> konstruiert, in dem sich ein Loch für das dicke Glasrohr mit einer Dichtung ähnlich wie für eine Rührdurchführung befindet. Diese Dichtung besteht aus einem Teflon<sup>®</sup>-beschichteten Viton<sup>®</sup>-Ring, der durch Druck von außen an das Glasrohr und den Adapterflansch gepresst wird.

Das Rohr ist in Längsrichtung frei verschiebbar und kann außerdem in gewissem Maße um den Durchführungspunkt an der Teflondichtung verkippt werden. Ferner ist es an beiden Enden durch eine Glaswand abgeschlossen. Das Rohr enthält ein weiteres dünnes Glasröhrchen von 3 mm Durchmesser, welches als Elektrolytzufuhr dient. Es ist an beiden Enden des äußeren Rohres durch die Wand nach außen geführt und ist auf seiner gesamten Länge dicht zum äußeren Rohr. Letzteres dient nämlich als Abfluss für verbrauchten Elektrolyten. Durch diese Technik konnten durch *eine* ringförmige Dichtung *zwei* Glasleitungen gelegt werden, die für den Betrieb einer Flusszelle naturgemäß nötig sind. Eine nähere Beschreibung soll nun mit der Zelle selbst beginnen, die in Abbildung 3-34 vergrößert dargestellt ist. Weiter unten wird auf die Elektrolytzufuhr und die Referenzelektrode eingegangen.

Die Zelle selbst ist ein kleiner Trichter am Ende des dünnen Glasrohres, der eine horizontale Ausrichtung hat. Hier kann ein Tropfen herausgedrückt werden, der durch seine Oberflächenspannung in Form gehalten wird. Die Trichterform ist aus zwei Gründen sinnvoll: Zum einen sollte das Elektrolytvolumen natürlich nicht zu klein sein, zum anderen wird durch die Querschnittserweiterung am Ende des dünnen Rohres ein Herausspritzen der Flüssigkeit bei zu schnellem Elektrolytnachschub vermieden. Da die Schleusenkammer frei von Verunreinigungen oder gar Säure gehalten werden sollte, ist dieser Aspekt auf keinen Fall zu vernachlässigen.



**Abbildung 3-33:** In die Standard-Probenschleuse wird über eine „Schleusenvorkammer“ eine elektrochemische Miniaturzelle (s.u.) am Ende eines langen Glasrohres hineingeschoben. Eine im UHV präparierte Probe steht auf diese Weise ohne vorherigen Luftkontakt für elektrochemische Experimente unter Potentialkontrolle in Inertgasatmosphäre zur Verfügung. Die Hauptkammer befindet sich hinter dem eingezeichneten Aufbau, der Transferweg für die Probe kommt folglich aus der Bildebene heraus in die Schleusenkammer. Die Probe ist dort in Arbeitsposition eingezeichnet. Weitere Erläuterungen im Text.



**Abbildung 3-34:** Vergrößerte Darstellung der Miniatur-Flußzelle am Ende des langen Glasrohres. Für Details siehe Text.

## **Flusszellenprinzip und Elektrodenanordnung**

Gegenüber der Probe befindet sich im Elektrolyttropfen ein Platindraht als Gegenelektrode, gehalten in einem Teflonblock, der wie ein Reiter auf dem dünnen Glasrohr befestigt ist. In Arbeitsposition benetzt der Elektrolyttropfen die Probe und die Gegenelektrode. Überschüssiger Elektrolyt läuft seitlich am Zelltrichter herunter und wird in einer Glaswanne aufgefangen, die sich darunter befindet, ebenfalls am Ende des langen Glasrohres montiert. Die Wanne ist im Prinzip ein halbes Rohr, welches zum Ende hin schnabelförmig hochgezogen ist. Wichtig ist natürlich, dass sich in der Wanne ansammelnde Flüssigkeit abtransportiert wird. Dies geschieht durch einen kleinen Saugstutzen, welcher von oben in die Wanne eintaucht und eine Öffnung knapp über dem Boden hat. Er ist durch die abschließende Stirnwand an die dicke Glasröhre gekoppelt. Seine „Saugwirkung“ kann je nach Betriebsbedingungen auf zweierlei Art erreicht werden: Zum einen kann am Abfluss der Haupttröhre ein leichter Unterdruck mit einer Wasserstrahlpumpe erzeugt werden, zum anderen herrscht in der Schleuse durch die permanente Argonspülung aber sowieso ein leichter Überdruck, was zur Gewährleistung der nötigen Druckdifferenz für den Flüssigkeitsabtransport im Allgemeinen ausreicht.

Bei schnellem Elektrolytnachschub haben wir, um Verunreinigungen in der Schleuse zu verhindern, immer die Wasserstrahlpumpe zur Hilfe genommen. Hier ist eine Dosierung der Saugleistung aber trotzdem wichtig, da ansonsten ein leichtes Vakuum in der Schleuse entstehen kann, was das unerwünschte Eindringen von Luft erleichtern würde. Ein zu hoher Argonüberdruck wiederum würde den Elektrolytnachschub erschweren, bzw. sogar einen Rückfluss in die jeweiligen Vorratsbehälter bewirken. Zu jedem Zeitpunkt muss also auf geeignete Druckverhältnisse geachtet werden, stets mit der Prämisse der maximalen Sauberkeit.

Die technisch gesehen ungünstige Position der Gegenelektrode ist aus folgendem Grund notwendig: Würde man sie, wie die Referenzelektrode, über die Elektrolytnachschubleitung ankoppeln, so würde sich bei Stromfluss entlang der Leitung ein Spannungsabfall aufbauen. Dieser würde sich zum Potentialunterschied zwischen Arbeits- und Referenzelektrode hinzuaddieren, und das tatsächliche Potential der Arbeitselektrode läge immer anders, als vom potentiostatischen Aufbau her beabsichtigt. Da durch die Referenzelektrode definitionsgemäß kein Strom fließt und es somit auch keinen Spannungsabfall geben kann, ist hier der längere Ankopplungsweg egal. Schaltungstechnisch gesehen ist die Gegenelektrode bei unserer Anordnung auch nicht zwischen Arbeits- und Referenzelektrode positioniert, so dass auch von dieser Seite her mit störenden Spannungsabfällen nicht zu rechnen ist.

Als Referenzelektrode verwendeten wir auch hier einen platinieren Platindraht in einer Kapillare, an dem vor dem Experiment ein Wasserstoffbläschen entwickelt wird.<sup>[WILL86]</sup> Der Flusszellenaufbau hatte hier den weiteren Vorteil, dass eine Elektrolytbrücke zwangsläufig vorhanden ist und nicht zusätzlich zur Zelle verlegt werden muss. Eine Referenzelektrode direkt an der Miniaturzelle anzubringen wäre ein noch größerer Aufwand und würde den Gesamtaufbau zusätzlich sehr komplizieren.

## **Elektrolytzufuhr**

Die Flusszelle hat im Prinzip zwei Hauptzuleitungen, die über einen Drei-Wege-Hahn an das dünne Innenrohr gekoppelt sind. Dichter an der Kammer ist ein vertikaler Einlassstutzen, durch welchen ohne Potentialkontrolle Flüssigkeiten durch das System geschickt werden können, z.B. reines Wasser zum Spülen oder rutheniumhaltige Lösung für Präparationen mittels stromloser spontaner Abscheidung (siehe Abschnitte 3.6.4 und 5.2). Der horizontale Anschluss ist an eine im Prinzip vollwertige elektrochemische Zelle gekoppelt, mit Elektrolyteinlass am gegenüberliegenden Ende und drei Elektrodenanschlüssen. Zum Test der Elektronik waren dort auch stets außer der Referenz noch zwei weitere Elektroden (Platindrähte oder -bleche) eingebaut. Meist wurde beim Testvorgang aber nur eine davon als Arbeitselektrode verwendet und als Gegenelektrode bereits der Platindraht am anderen Ende,



an der Miniaturzelle, verwendet: dieser wurde bei dieser Gelegenheit durch zyklische Voltammetrie gereinigt.

Die Elektrolytzufuhr zu dieser Vorzelle geschieht wieder über einen Hahn, der Vorratsbehälter ist oberhalb von ihr angebracht, um durch den Höhenunterschied den Elektrolytnachfluss zu unterstützen.

### **Aufhängung und Positionierung der Glaskomponenten**

Für die praktische Verwendbarkeit des Glasaufbaus ist jetzt die mechanische Montage von großer Bedeutung. Alle Glasteile sind fest miteinander verbunden, und sie ergeben einen recht sperrigen Aufbau. Trotzdem muss die Miniaturzelle selbst mit Millimetergenauigkeit in die richtige Stellung zur Probe gebracht werden können. Folgendermaßen wurde dieses Problem gelöst (auf eine grafische Darstellung wird an dieser Stelle verzichtet):

Kern der mechanischen Aufhängung ist eine breite optische Schiene mit einem Reiter darauf. Dieser Reiter ist mit einer Mikrometerschraube höhenverstellbar, und die darauf befindliche Platte kann mit einer weiteren solchen Schraube zusätzlich seitlich verschoben werden, d.h. senkrecht zur Bildebene in der Abbildung. Die Bewegung in Längsrichtung des Rohres, also hinein in die Schleusenkammer und wieder heraus, erfolgt durch Versetzen des Reiters. Entscheidend ist die Aufhängung der Glasteile an der mechanischen Positioniereinheit: Bei Höhenänderungen der Zelle verändert sich der Winkel des langen Glasrohres gegenüber der Schiene, die Teflondurchführung in die Vorkammer ist der Angelpunkt. Daher darf die Glaskonstruktion natürlich nicht einfach starr mit dem Reiter verbunden sein, sondern man braucht eine Art Gelenk.

Dieses wurde so realisiert: Auf dem Reiter befindet sich ein Aluminiumblock. Dieser ist durch eine 8 mm-Stahlschraube drehbar mit einem anderen Aluminiumblock verbunden, die Drehachse steht senkrecht zur Bildebene in Abbildung 3-33. An diesem zweiten, drehbaren Aluminiumblock ist das lange, doppelwandige Glasrohr befestigt. An dessen rückwärtigem Ende befinden sich (senkrecht zur Bildebene) zwei gegenüberliegende stabile Stützen, die zwischen zwei PTFE-Platten gepresst werden können, von denen die eine wiederum fest mit dem Aluminiumblock verbunden ist. An diesem ist ferner ein Gestänge aus den im Labor gebräuchlichen Bauteilen angebracht, an welchem alle weiteren für den Aufbau nötigen Glaskomponenten (Vorratsbehälter etc.) mit den gängigen Klammern befestigt sind. Somit bildet der gesamte Glasaufbau eine starre, aber als Ganzes bewegliche Einheit.

### **Elektrische Verbindungen**

Die elektrische Zuleitung zur Gegenelektrode erfolgte durch eine sehr dünne isolierte Kupferlitze mit kleinen Krokodilklemmen an jedem Ende. Die Litze wurde spiralförmig in vielen Windungen um das dicke äußere Glasrohr gewickelt, ähnlich wie elektrische Verbindungen an UHV-Manipulatoren. Durch die Spiralform kann diese Verbindung problemlos in die Länge gezogen werden, wenn die Zelle aus der Vorschleuse heraus in Arbeitsposition gebracht wird. Die eine Krokodilklemme wird nach Aufbau des Systems an einem durch den PTFE-Adapterflansch luftdicht hindurchgeführten Kontakt befestigt, die andere direkt an dem als Gegenelektrode fungierenden Platindraht, und zwar *hinter* dessen kleiner Teflonhalterung. Letzteres, um einen Elektrolytkontakt mit der Krokodilklemme zu unterbinden, die natürlich nicht aus Platin ist.

### 3.10.6 Modifikation der Potentiostatbeschaltung – optische Kopplung zur galvanischen Trennung

Ein schaltungstechnisches Problem war zu bewältigen: Die Arbeitselektrode ist, wie in Abschnitt 3.10.3 beschrieben, auf einem Probenträgerplättchen befestigt und mit diesem wiederum auf einem *Omicron*-Probenhalter. Während der elektrochemischen Messungen war dieser am Transferstab der Schleusenkammer befestigt, mit dem die Probe aus der Hauptkammer geholt und wieder zurückgebracht wird. Der Transferstab aber ist mechanisch mit der UHV-Kammer verbunden, und damit elektronisch auf Erdpotential. Das hat einige Konsequenzen für die verwendete Potentiostatschaltung. Der verwendete Potentiostat (*Topometrix DM1000*) wird über ein Schaltnetzteil mit Strom versorgt, und ist an sich galvanisch von Erde getrennt. Würde man also alle Sollspannungen mit einer Batterie vorgeben und die Messsignale ebenfalls mit Geräten auswerten, die keinen direkten Erdbezug benötigen, so gäbe es kein Problem. In unserem Fall allerdings wurden die Sollspannungen zum Teil von einem digitalen Funktionsgenerator vorgegeben, zum Teil von einem Analogausgang einer Multifunktionsmesskarte in einem PC. Die Datenaufzeichnung erfolgte ebenfalls mit einem PC und gleichzeitig mit einem XY-Schreiber. Alle diese Verbindungen zum Potentiostaten hätten dessen Masse geerdet, und damit wiederum die Arbeitselektrode mit Masse kurzgeschlossen.

Zur Lösung dieses Problems setzten wir in die Ein- und Ausgänge des Potentiostaten optische Koppellemente (*5B41-02, Analog Devices,  $\pm 5V \rightarrow \pm 5V$* ), welche eine galvanisch entkoppelte Übertragung der Signale in beide Richtungen ermöglichten. Die Verbindungen zwischen Potentiostat und Elektroden wurden natürlich ausgenommen.

Diese Vorgehensweise erscheint elektronisch aufwändig, ist aber vergleichsweise einfacher, als den Probentransfermechanismus so zu verändern, dass ein Masseschluss des Probenhalters ganz ausgeschlossen werden kann. Außerdem müsste eine zusätzliche elektrische Durchführung und UHV-interne Zuleitung für die Arbeitselektrode geschaffen werden, was mit deutlich größerem Aufwand verbunden wäre.

Es sei noch bemerkt, dass auch der Masseschluss des Probenhalters nicht immer verlässlich war, weil das Transfersystem natürlich nicht für elektrische Kontaktierung sondern nur für mechanischen Halt konzipiert war. Es wurde also zusätzlich zum doppelwandigen Glasrohr in einer separaten Durchführung noch ein langer, teflonüberzogener Edelstahlstab durch den Teflonadapterflansch in das System geschoben, mit dem die Probe zuverlässig kontaktiert und auch mechanisch noch etwas solider gestützt werden konnte. Diese Details wurden aber in Abbildung 3-33 der Übersicht halber weggelassen.

### 3.10.7 Veränderungen am Pumpstand zum sauberen Einschleusen

Bereits in Abschnitt 3.8.2 wurde eingehend auf die Anforderungen eingegangen, die an ein Pumpsystem zum sauberen Abpumpen einer Probenschleuse bei kombinierten UHV/EC-Experimenten von Atmosphärendruck bis UHV zu stellen sind. Die Schleuse der vorhandenen *Omicron*-Anlage wurde ursprünglich zum Einbringen von Proben mit undefiniertem Oberflächenzustand konzipiert, entscheidend ist dann nur der erreichbare Enddruck, der das saubere UHV in der Hauptkammer während des kurzen Einschleusungsprozesses nicht zu sehr belasten darf. Wie in Abschnitt 3.10.2 beschrieben, erfolgte das Abpumpen der Schleuse von Seiten des Herstellers auf einem langen Umweg mit einer kleinen Turbomolekularpumpe (*Pfeiffer TPU60, 60 l/sec*) mit einer einfachen *Balzars* Drehschieberpumpe als Vorpumpe.

### **Eigene Leistungsturbopumpe für die Schleuse**

Diese Pumpstrecke nutzten wir *nicht* für unsere Transferexperimente, sondern schlossen direkt an das Ganzmetall-Eckventil (V5 in Abbildung 3-33) unter der Schleuse eine große *Leybold* Turbomolekularpumpe mit einer Pumpleistung von etwa 360  $\ell/\text{sec}$  an, mit einer zweistufigen Edwards Drehschieberpumpe als Vorpumpe. Zum Schutz vor Kontamination der Schleuse mit Pumpenöl schalteten wir eine beheizte Katalysatorfalle (*Balzers URB 50*) zwischen die beiden Pumpen. Die Turbopumpe wurde immer bereits mindestens 20 min vor einem Einschleusvorgang hochgefahren und so im Bereich zwischen ihr und dem Ganzmetallventil bereits UHV-Verhältnisse erzielt.

### **Sorptionspumpe bis zum Millibarbereich**

Das Abpumpen der Schleuse von Atmosphärendruck in den Millibarbereich geschah wie bei dem in Abschnitt 3.9.4 vorgestellten System mit einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Sorptionspumpe (Anschluss über Ventil V4 in Abbildung 3-33). Hiermit wurde immer nur so weit abgepumpt, bis keine Gasströmung in der Leitung mehr zu hören war (etwa 10 sec), dann wurde diese Pumpe wieder abgekoppelt und das Ganzmetallventil (V5) zur Turbopumpe vorsichtig geöffnet. Dieses darf im Gegensatz zu UHV-Schiebeventilen auch bei vorhandenen (mechanisch messbaren) Druckdifferenzen geöffnet werden, es muss zur Schonung der Turbopumpe, die ja auf voller Drehzahl läuft, nur vorsichtig genug geschehen. Nach nur 5-10 Minuten war die Schleuse so weit abgepumpt, dass gefahrlos das UHV-Schiebeventil zur Hauptkammer geöffnet und die Probe eingeschleust werden kann.

## **3.10.8 Einsatz der Miniaturzelle in elektrochemischen Messungen**

### **Reinigung und Zusammenbau**

Für das lange Doppelglasrohr wurde eigens ein hoher pilzförmiger Glasbehälter hergestellt, in welchem es mit der in unserer Arbeitsgruppe üblichen Prozedur ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) gereinigt und am Ende in reinem Wasser ausgekocht werden konnte. Das gleiche geschah natürlich auch mit den übrigen Glasteilen. Die gereinigten Einzelteile wurden Stück für Stück komplett zusammengesetzt, so dass am Ende der Gesamtaufbau nur noch an die UHV-Anlage geschraubt werden musste.

### **Inertgas und Flüssigkeiten**

Für die Durchführung von Experimenten mit diesem Aufbau müssen ganz bestimmte Regeln eingehalten werden, die wohldefinierte Verhältnisse gewährleisten. Denn die Miniaturzelle hat einen großen Nachteil: Man kann den Elektrolyten in der Zelle nicht sehr gründlich mit Inertgas spülen, er muss folglich hinreichend „luftfrei“ dort ankommen. Natürlich wird er im Vorratsbehälter lange mit Argon durchsprudelt, entscheidend ist aber der nachfolgende Weg. Die vorgeschaltete Zelle, welche die Referenzelektrode enthält, hat einen verschließbaren Blubberausgang nach oben hin, d.h. man kann sie ebenfalls mit Argon durchspülen, um eine inerte Atmosphäre zu schaffen. Dies geschieht aus der kleinen Schleusenvorkammer heraus, in welcher die Miniaturzelle in Wartestellung hinter einem Gate-Ventil sitzt, wenn sie nicht benutzt wird. Auf diese Weise wird dieser Bereich gespült, und gleichzeitig die Elektrolytzufuhr und die Vorzelle. In der Vorzelle befindet sich in dieser Phase bereits Elektrolyt, um die Referenzelektrode in flüssiger Umgebung zu halten – anderenfalls könnte sich ein kleines Bläschen am Ende der Kapillare bilden, welches die Potentialkontrolle unterbrechen würde.

Dieser Elektrolyt ist bereits argongespült und wird jetzt aus Richtung des Abflusses weitgedrückt, das Gas entweicht nach oben. Kurz vor dem Experiment wird dann der Hahn zum Blubberausgang geschlossen und der untere Abflusshahn geöffnet, der Elektrolyt wird abgelassen. Dann wird die Vorzelle ein weiteres Mal gefüllt, um die Zuleitung zu spülen, in die u.U. ein wenig Luft eingedrungen sein kann. Diese Füllung wird ebenfalls unter starker Inertgaszufuhr wieder abgelassen. Erst dann wird die Vorzelle endgültig mit der Lösung gefüllt, die im nächsten Schritt zur Miniaturzelle geleitet wird. Bis zum Beginn des Experiments wird die Vorzelle aber weiterhin aus Richtung der Miniaturzelle mit Argon durchspült, der Blubberausgang wird hierfür wieder geöffnet. Zusätzlich hat die Schleusen-vorkammer einen Gasausgang (nicht eingezeichnet), durch zwei Waschflaschen hindurch. Auch hier strömt während des Spülvorgangs Gas aus, ein zu hoher Überdruck, der die Druckverhältnisse in den angekoppelten Glasbehältern stören könnte, wird auf diese Weise vermieden. Durch die Füllhöhe der Waschflaschen mit Wasser kann stets ein hinreichender Argonüberdruck zur Vermeidung eines Eindringens von Luft gewährleistet werden.

### **Herstellung von Meniskus und Potentialkontrolle**

Wenn nun tatsächlich die Probe in der argongefluteten Schleuse messbereit ist, beginnt die eigentliche Messprozedur. Nach Druckausgleich zwischen Schleuse und Vorschleuse wird das Schiebeventil geöffnet und die Miniaturzelle unter die Probe gefahren, die bereits mit der präparierten Fläche schräg nach unten zeigt. Der Blubberausgang der Vorzelle wird geschlossen und der Argonzufluss in den Schleusenbereich etwas gedrosselt. Dann wird der Eingangshahn der Vorzelle geöffnet, so dass langsam Elektrolyt in die Vorzelle nachfließen kann, von wo er durch das lange dünne Rohr bis in die Miniaturzelle gelangt. Die Zelle ist zu diesem Zeitpunkt noch so weit abgesenkt, dass die Probe noch nicht benetzt wird. Als letzter Reinigungsgang vor der Messung wird jetzt ein wenig Lösung durch das Flusszellensystem geschickt. Wichtig ist vor allem auch, dass keine Gasblasen in der Elektrolytbrücke vorhanden sind, weil diese den Kontakt zur Referenzelektrode unterbrechen würden. Erst danach wird der luftseitige Teil des Glasrohres langsam abgesenkt, so dass sich die Miniaturzelle unter der Probe hebt und letztere schließlich benetzt wird - die Potentialkontrolle ist damit hergestellt.

Die Zelle kann auf diese Weise genauso verwendet werden wie eine „normale“ elektrochemische Zelle mit Meniskusordnung. Folgende Dinge sind aber zu beachten: Wasserstoffentwicklung (problematisch bei Langzeitmessungen) an der Gegenelektrode sollte vermieden werden, da die Distanz zur Arbeitselektrode sehr gering ist und somit überlagerte Oxidationsströme entstehen können. Wir haben das Potential der Gegenelektrode daher stets separat überwacht. Außerdem kann es z.B. bei der Methanoloxidation zu einer Verarmung des Methanols in dem sehr kleinen Zellvolumen kommen. Dem kann aber durch regelmäßigen Elektrolytnachschub entgegengewirkt werden. Dies verhindert gleichzeitig eine Anreicherung von eventuell an der Gegenelektrode entstehendem Wasserstoff.

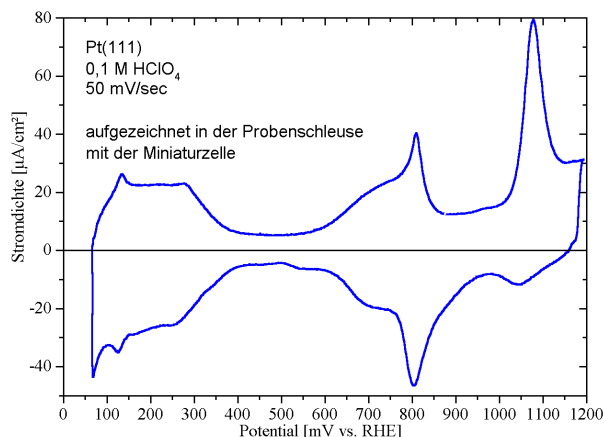
### 3.10.9 Test der Zelle an Pt(111)

Um die Funktionsfähigkeit der Miniaturzelle zu überprüfen, wurde eine Pt(111)-Oberfläche durch die übliche Kombination von Ionenbeschuss und thermischer Behandlung gereinigt. Details hierzu sind in Abschnitt 5.2.2 beschrieben. Die Oberfläche wurde mit LEED, AES und STM auf ihre Sauberkeit sowie atomare Glattheit hin getestet und nachfolgend in die Schleusenkammer transferiert. Als Test für die Miniaturzelle wurde dort nach Herstellung eines Meniskus ein zyklisches Voltamogramm mit 50 mV/sec in 0,1M HClO<sub>4</sub> aufgezeichnet.

Es ergab sich eine Form wie zuvor auch bei anderen Testexperimenten mit Präparation durch Flammentempn und Charakterisierung in einer normalen Zelle. Das Resultat ist in nebenstehender Abbildung 3-35 zu sehen, man erkennt deutlich den symmetrischen Schmetterlingspeak bei etwa 800 mV, der für Pt(111) unter diesen Verhältnissen typisch ist (vgl. Abbildung 3-3 auf Seite 38).

Die Peaks sind nicht so scharf, wie bei anderen Einkristallen zuvor beobachtet, jedoch zeigte sich auch im STM, dass die Stufendichte des verwendeten Kristalls sehr hoch war und damit ein Großteil der Terrassen recht schmal. Der Transferweg in die Zelle wurde nach diesem Test als sauber erachtet.

Die Vorgehensweise für einen Rücktransfer ins UHV zur Analyse und späteren Neupräparation wird in Abschnitt 3.10.11 erläutert.



**Abbildung 3-35: Mit der Miniaturzelle in der Schleusenkammer aufgezeichnetes zyklisches Voltamogramm von im UHV präpariertem Pt(111).**

### 3.10.10 Andere Einsatzmöglichkeiten der Miniaturzelle

Neben dem Einsatz für Experimente unter Potentialkontrolle wurde die Miniaturzelle im Rahmen dieser Arbeit auch noch für etwas schlichtere Aufgaben verwendet. Die Durchführung von Langzeitexperimenten über mehrere Stunden ist problematisch, weil der Meniskus ständig überwacht werden muss und außerdem Verarmungseffekten in dem sehr kleinen im Diffusions-Einzugsbereich der Oberfläche vorhandenen Elektrolytvolumen durch ständigen Flüssigkeitsnachschub entgegengewirkt werden muss. Eine Automatisierung wäre hier natürlich denkbar und technisch machbar, jedoch schien der Aufwand nicht gerechtfertigt. Es wurde daher in einigen Fällen die Miniaturzelle lediglich dazu benutzt, die Probenoberfläche in der Schleuse mit einem Tropfen sauberem Wasser zu benetzen. Die Schleuse wurde dann geöffnet und die Probe in eine Halterung gesetzt, die einen Einsatz in einer normalen elektrochemischen Zelle (siehe Kapitel 3.9.8) in Meniskusordnung erlaubte. Der Wassertropfen reicht erfahrungsgemäß aus, um die Probe kurzzeitig vor Verunreinigungen aus der Laborluft zu schützen (siehe auch Kapitel 3.6.1). Diese Vorgehensweise erlaubte die gleiche Art von Experimenten wie mit der anderen für diese Arbeit aufgebauten UHV/EC-Anlage (Abschnitt 3.8.3), mit Ausnahme von in-situ-FTIR: hier würde der Omicron-Probenhalter aus Tantal stören, der mit eingetaucht werden müsste.

Rücktransferexperimente sind bei der Verwendung der externen Zelle ebenfalls problematisch, da die Schleuse sowohl für die Entnahme der Probe wie auch zum Wiedereinbringen zur Umgebung hin geöffnet werden muss.

Eine Verunreinigung der Probe mit Bestandteilen aus der Laborluft ist damit spätestens beim Rücktransfer also vorprogrammiert, da der die Oberfläche schützende Wasserfilm beim Abpumpen weg ist, bevor wirklich UHV-ähnliche Bedingungen in der Schleuse herrschen.

In einer anderen Sorte von Experimenten wurde die Möglichkeit genutzt, die Probenoberfläche kontrolliert und sauber in einer Inertgasatmosphäre mit verschiedenen Flüssigkeiten in Kontakt zu bringen. Wie in Kapitel 5.2.3 noch näher beschrieben, wurde auf diese Weise ohne Potentialkontrolle Ruthenium aus  $\text{RuCl}_3$ -haltiger Lösung in Form von kleinen Clustern auf der Oberfläche abgeschieden. Die Probe konnte (nach einer sorgfältigen Spülung mit reinem Wasser) sauber ins UHV gebracht werden und dort mit AES auf ihre Zusammensetzung sowie mit STM auf ihre Struktur hin untersucht werden.

### 3.10.11 Rücktransfer ins UHV

Viele UHV-EC-Transfersysteme erlauben eine „trockene“ Emersion der Probe, was durch sehr langsames Lösen des Meniskus in schräger Position oder auch ein langsames Herausdrehen<sup>[KOLB87, KOLB90]</sup> der Probe aus der Meniskusposition, beides bei geeignetem Potential,<sup>[BOR931]</sup> erfolgen kann. Durch die unvermeidbar komplizierte Konstellation von Probe und Miniaturzelle zueinander ist aber leider in unserem Fall ein so eingeleiteter Rücktransfer nicht möglich, es bleibt stets ein kleiner Rest Elektrolyt zurück. Um eine Anreicherung schwer flüchtiger Bestandteile oder gar Salzbildung an der Oberfläche während des Abpumpvorganges zu vermeiden, wird in einem letzten Schritt die Oberfläche stets mit reinem, zuvor lange argondurchsprudelm Wasser abgespült. Reste dieses Wassers werden, so gut es geht, durch einen starken Argonstrom in die Flusszelle hinein (entgegen deren Nachschubrichtung) abgeblasen. Ein Rest verbleibt aber dennoch meistens in Form eines kleinen Tropfens am Rand der Probe.

Die Flusszelle wird nachfolgend aus der Schleuse zurückgezogen und letztere nach Schließen des Schiebeventils mit der Sorptionspumpe rasch so weit abgepumpt, dass das Ganzmetallventil zur auf voller Drehzahl laufenden Turbopumpe geöffnet werden kann (siehe Abschnitt 3.10.7). Wichtig ist dabei, dass sich aus dem verbleibenden Wasserrest kein Eis bildet, was bei zu schnellem Abpumpen leicht geschehen kann.

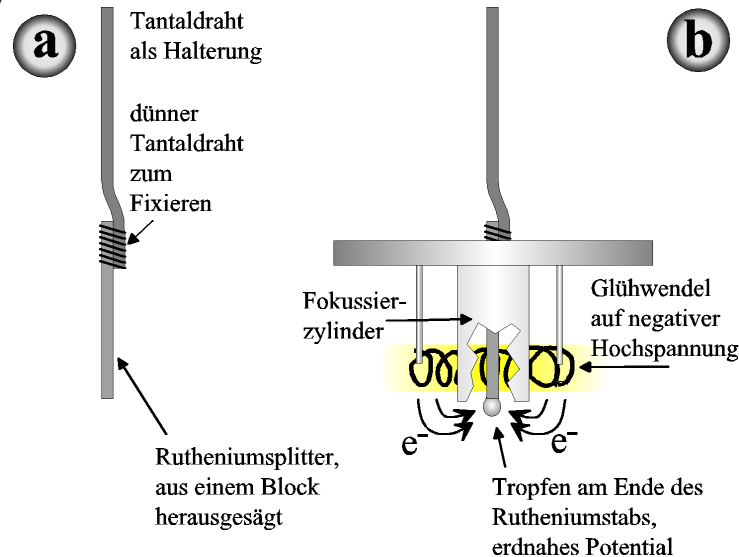
Die Schleuse wird nur so weit evakuiert, dass ohne länger Nachwirkenden Verlust der UHV-Verhältnisse in der Hauptkammer das Schiebeventil dorthin geöffnet und die Probe zurücktransferiert werden kann. Entscheidend bei diesem Schritt ist ja nicht, das UHV in der Kammer möglichst zu schonen, sondern für die Probe so schnell wie möglich die bestmöglichen UHV-Bedingungen zu schaffen.

### 3.10.12 Ruthenium-Verdampfer

Für die in Kapitel 5.3 präsentierten Ergebnisse zur elektrokatalytischen Aktivität gezielt strukturierter Pt(111)-Ru-Modellkatalysatoren war es notwendig, Ruthenium unter UHV-Bedingungen aufdampfen zu können. Dies ist wegen des hohen Schmelz- (2607 K) und Siedepunktes (4423 K) dieses Materials nicht unproblematisch.

## Grundkonzept

Zum Verdampfen des Rutheniums verwendeten wir einen kommerziell erhältlicher Elektronenstrahlverdampfer (*e-vap 100*) der Firma *Caburn MDC*. Dieser ist in Abbildung 3-36 (b) schematisch dargestellt. Eine ringförmiges Glühkathode wird aufgeheizt und auf negative Hochspannung (bis 2.5 kV) gelegt. In der Mitte befindet sich ein Rohr, welches auf einem Potential nahe dem der Glühwendel liegt. Wiederum in der Mitte dieses Rohres befindet sich der Evaporant, in unserem Falle ein Rutheniumstab von 1 mm Durchmesser und etwa 15 mm Länge



**Abbildung 3-36: Prinzip des Rutheniumverdampfers. (a) Rutheniumsplitter, mit dünnem Tantaldraht an dickem Tantaldraht festgebunden. (b) Quelle in Arbeitsposition (schematisch), Elektronen werden emittiert und auf das Ende des Splitters fokussiert, an welchem sich ein Tropfen bildet, aus dem heraus verdampft wird.**

## Aus dem „Vollen“ gesägter Splitter als Evaporant

Einen solchen Rutheniumstab zu erhalten stellte sich als nicht unproblematisch heraus: Ruthenium ist sehr brüchig, und wird daher nicht in Form von Drähten oder dünnen Stäben verkauft. Wir mussten uns daher selbst helfen, und schnitten aus einem soliden Rutheniumblock (99,99%, *Degussa*) mit einer rotierenden Diamantsäge einen Splitter heraus. Hierfür wurden von beiden Seiten einer rechtwinkligen Kante im Abstand von 1 mm zu dieser Kante Schlitzte mit einer Tiefe von etwas mehr als 1 mm in das Material geschnitten. Nach Beendigung des zweiten Schlitzes blieb zwangsläufig ein Splitter mit quadratischem Querschnitt und einer Kantenlänge von einem Millimeter übrig, der uns dann als Evaporant diente. Im verwendeten Verdampfer werden die Evaporanten üblicherweise in einer Art Lüsterklemme aus Molybdän befestigt, hierfür ist das Ruthenium jedoch viel zu spröde. Wir nahmen daher einen etwa 2 mm dicken Tantaldraht, und pressten mit einem Schraubstock und einem harten Vierkant ein 90°-Profil auf einer Länge von etwa 4 mm hinein. Hier konnte der Rutheniumsplitter genau eingebettet werden, und wurde mit 0,5 mm dickem Tantal-Draht festgeschnürt. Das weiche Material passte sich den scharfen Kanten des Rutheniums gut an und gab ihm so einen sicheren Halt. In Abbildung 3-36 (a) ist der festgebundene Rutheniumsplitter dargestellt, jedoch ohne die vorgenommenen Verformungen am Tantaldraht.

## Einbauposition und Betrieb des Verdampfers

Der Verdampfer wurde schräg von oben in die Kammer gebaut (siehe auch Flansch 4 in Abbildung 3-21, dort gleiche Einbaulage), so dass sich beim Einschalten der Heizleistung (Glühwendel und Hochspannung) ein Tropfen geschmolzenes Ruthenium am Ende des Stabs bildete (siehe Abbildung 3-36 (b)), welcher durch seine Oberflächenspannung und die Gravitation an dieser Stelle gehalten wurde. Aus diesem Tropfen heraus erfolgt dann die Verdampfung während des Abscheideprozesses. Nicht eingezeichnet ist die Molybdänblende, die den Molekularstrahl durch eine kleine Öffnung geometrisch grob auf den zu bedampfenden Bereich (Probe in der Mitte der Kammer) fokussiert.

Man hätte alternativ zu der recht schwierigen Gewinnung eines Rutheniumstabes auch versuchen können, das Material in Pulverform in einen Tiegel zu geben und aus diesem heraus zu verdampfen. Prinzipiell spricht nichts gegen diese Möglichkeit, und man sollte sie auf jeden Fall in nachfolgenden Messungen ausprobieren. Jedoch ist zu bedenken, dass angesichts der hohen Temperaturen, die für die Verdampfung von Ruthenium notwendig sind, die Gefahr groß ist, auch Bestandteile des Tiegels mit auf der Probe abzuschneiden. Auch aus diesem Grund haben wir zunächst die Verdampfung aus dem reinen Stab heraus getestet, die bereits den gewünschten Erfolg brachte und daher beibehalten wurde.

Zur Reinigung des Evaporanten wurde dieser über mehrere Stunden ausgegast, bis sich der Druck in der Kammer stabilisierte. Außerdem wurde beim Aufdampfen die zu bedampfende Probe nicht sofort nach Einschalten der Heizleistung in das Gesichtsfeld des Verdampfers gedreht, so dass durch die extrem hohe Temperatur, die beim Verdampfen sowieso zwingend war, sich die meisten vorhandenen Verunreinigungen im Material zuerst verflüchtigten.

## Überwachung des Rutheniumflusses und Optimierung der Parameter

Es war außerdem nicht so unproblematisch, die geometrische Position des Evaporanten und die Heizleistung so einzustellen, dass hinreichende Wachstumsraten zustande kamen. Die Emission, d.h. die Heizleistung zu maximieren, reicht hier allein nicht aus: diese ist maximal, wenn der Stab ein gutes Stück aus dem Fokussierzylinder herausragt, da dann die meisten Elektronen aus der Kathode „abgesaugt“ werden können – leider aber verteilen sich diese gleichmäßig auf die exponierten Flächen, so dass nirgendwo eine ausreichend hohe Temperatur erreicht wird. Notwendig wäre also eine Quarz-Mikrowaage gewesen, um die Verdampfungsrate direkt messen zu können, diese aber war leider zum Zeitpunkt des Messbeginns noch nicht im System vorhanden. Wir nutzten zur optimalen Justage daher einen anderen Effekt, der in kommerziellen Elektronenstrahlverdampfern z.T. als sogenannter „Flussmonitor“ eingesetzt wird: Ein gewisser Prozentsatz der evaporierten Rutheniumatome wird durch die Energie der einfallenden Elektronen ionisiert. Dem Fluss elektrisch neutraler Atome aus der Rutheniumquelle ist daher stets ein gewisser Anteil an positiv geladenen Ionen beigemischt. Bringt man eine elektrisch leitende Fläche gewissermaßen als Sonde in den Bereich des Rutheniumstrahls, so kann man durch Messung des Stromes gegen Masse ein Maß für die Verdampfungsrate erhalten.

Als leitende Fläche verwendeten wir die Spitze der recht weit in die Kammer hineinragenden Kelvinsonde, die über ein Koaxialkabel an eine BNC-Durchführung angeschlossen ist. Durch schlichtes Ausprobieren stellte sich heraus, dass sich an dieser Durchführung tatsächlich einige  $\mu\text{A}$  messen ließen, die Kelvinsonde befand sich also zufällig im Einzugsbereich des Rutheniumstrahls\* und konnte daher zeitweise leicht als Rutheniumsonde zweckentfremdet werden. Zu den messbaren Ionenströmen sollte man abschließend noch folgendes bemerken: Aufgrund der hohen verwendeten Spannung (2,5 kV), die nötig war, um überhaupt

---

\* die der Probe zugewandte Seite, die als Referenz bei Austrittarbeitsmessungen dient, war aber der Quelle abgewandt, so dass hier keine unerwünschte Abscheidung zu befürchten war



nennenswerte Abscheideraten zu erhalten, emittierte die Rutheniumquelle in erster Linie Elektronen – bei optimalen Verhältnissen kamen dann aber etwa so viele Rutheniumionen hinzu, dass der gemessene negative Strom fast Null wurde. Diesen Punkt stellten wir jeweils ein, und zwar indem bei maximaler Heizleistung der Rutheniumsplitter vorsichtig mit Hilfe der im Verdampfer eingebauten Mikrometerschraube vorgeschoben wurde.

Dieser Abschnitt hat wohl schon allein durch seine Länge gezeigt, dass die Gasphasenabscheidung von Ruthenium nicht ganz ohne Tücken ist, wohl ein Grund, weshalb dieser Weg bisher noch nicht beschritten worden war.

### **3.10.13 Modifikation des Manipulators**

Der von *Omicron* werksseitig eingesetzte Manipulator ist bis auf die verwendeten Probenhalter und die zugehörigen Haltevorrichtungen baugleich mit dem in der anderen UHV/EC-Anlage verwendeten. Die Probleme mit unerwünschter Fremdmetallabscheidung an den Probenrändern während des Ionenbeschusses treten hier genau so auf, weshalb wir auch für diesen Manipulator einen Platinschild konstruierten, ähnlich dem auf Seite 86. Dieser wurde mit einem Riegel arretiert, der gleichzeitig die Probe vor dem Herausfallen in „Kopfüber“-Position bewahrte, ein leider grundsätzliches Problem des von *Omicron* verwendeten Manipulators.

### **3.10.14 Zusammenfassung zur Erweiterung der STM-UHV-Apparatur**

Die am Aufbau der im Abschnitt 3.9 beschriebenen neuen UHV/EC-Transferanlage gemachten Erfahrungen haben es nachfolgend ermöglicht, vergleichbare Experimente nach einigen Umbauten auch an einer ursprünglich nicht für diesen Zweck vorgesehenen UHV-Apparatur zu realisieren. Mit dieser ging erstmals ein System in Betrieb, welches Kombinationen von UHV-STM-Experimenten und elektrochemischer Charakterisierung bzw. Präparation ermöglicht. Die am System Pt(111)-Ru gewonnenen Daten werden in Kapitel 5 vorgestellt.

Die entwickelte Miniaturzelle ist prinzipiell an jedem System einsetzbar, welches über eine Probenschleuse verfügt, in welcher die Proben mit der präparierten Fläche nach unten positioniert werden können. Eventuelle Änderungen am Pumpsystem sind nicht besonders kostspielig, da die für diesen speziellen Einsatz besonders gut geeigneten Sorptionspumpen in vielen Laboren noch vorhanden sind, meistens allerdings eher im Schrank als in Betrieb. Eventuell notwendige Flanschbauteile für den Schleusenbereich mit einigen zusätzlichen Anschlüssen sind ebenfalls recht preiswert zu beschaffen.

Die Probleme mit der am Transferstab meistens geerdeten Probe können durch einen kleinen Umbau der Elektronik umgangen werden, wie in Abschnitt 3.10.6 dargelegt. Ernst zu nehmen sind aber in jedem Fall die Komplikationen, die im Zusammenhang mit unerwünschter Fremdmetallabscheidung beim Ionenbeschuss auftreten können, und die an beiden beschriebenen Systemen einen nachträglichen Umbau des Manipulators nötig machten.

Mit den in diesem Kapitel vorgestellten technischen Lösungen sollte es prinzipiell möglich sein, jedes UHV-System, welches über eine Probenschleuse verfügt, für die Kombination mit elektrochemischen Experimente umzurüsten.

## 4 Elektrokatalytische Eigenschaften von Platin-Ruthenium-Legierungen

### 4.1 Einleitung

Für das Studium bimetallischer Elektrokatalysatoren sind Modellelektroden in Form von Legierungen eine naheliegende Wahl. Dieser Weg ist daher auch von Binder et al. [BIND721] schon sehr früh beschritten worden, die sowohl die Eigenschaften polierter Pt-Ru-Legierungen wie auch hochaktiver Raney-Pt-Ru-Legierungen untersuchten.

In nachfolgenden Arbeiten stellte sich bald heraus, dass vor allem im Falle glatter Legierungen der genaue Präparationsweg entscheidend für Zusammensetzung und Struktur der gewonnenen Elektrodenoberflächen ist, und damit auch für deren elektrokatalytische Eigenschaften. Auch für uns bot sich die Arbeit an solchen Legierungen als Einstieg in die kombinierten Ultrahochvakuum/Elektrochemie-Experimente an, da ihre Präparation nach verhältnismäßig einfachen, der Literatur entnommenen Rezepten erfolgen kann.

#### 4.1.1 Bekannte Eigenschaften und Handhabung des Oberflächentyps

##### Präparation

Platin-Ruthenium-Legierungen sind bereits in einer ganzen Reihe von Arbeiten untersucht worden, in denen es um die saubere Präparation<sup>[GAST931]</sup> sowie die katalytischen Eigenschaften des Elektrodentyps bei der Oxidation von Methanol,<sup>[BIND721, IWA90, GAST932, GAST941, ROSS951, IWA00]</sup> Ameisensäure,<sup>[GAST943]</sup> oder auch CO<sup>[GAST942, GAST951, LIU00]</sup> ging. CO kommt hier eine Art Schlüsselrolle zu, weil es bei der Oxidation der meisten kleinen organischen Moleküle als Zwischenprodukt auftritt. Übersichtsartikel finden sich in [ROSS98] und [JARVI98].

Legierungen eignen sich besonders zum systematischen Studium des Einflusses der Oberflächenstöchiometrie auf die katalytische Aktivität. Glatte Legierungen haben ferner den Vorteil, dass man im UHV leicht saubere Oberflächen präparieren kann, die dann mit spektroskopischen Methoden (AES, LEIS, XPS) genau auf ihre Zusammensetzung hin untersucht werden können. LEIS (Low Energy Ion Scattering) ist eine Methode, welche ausschließlich Informationen über die oberste Atomlage liefert. Sie eignet sich daher für die Charakterisierung von vielen Elektrodenoberflächen, leider aber ist die hierfür notwendige Technik sehr aufwändig, und nur wenige UHV-Anlagen sind damit ausgestattet. Ferner ist sie aufgrund der durch die einstrahlenden Primärionen ausgelösten Sputterprozesse an der Oberfläche auch nicht zerstörungsfrei.

Eine kombinierte LEIS/AES-Studie<sup>[GAST931]</sup> an Pt-Ru-Legierungen brachte einige für die UHV-Präparation derartiger Oberflächen wichtige Tatsachen zutage. So zeigte sich beispielsweise, dass zur Herstellung einer wohldefinierten Oberflächenzusammensetzung eine thermische Behandlung allein nicht ausreicht. Eine solche führt durch Segregationsprozesse stets zu einer Oberflächenanreicherung eines der beiden Metalle, meist Platin. Erst eine zusätzliche Behandlung durch Ionenbeschuss bei Raumtemperatur führt zur Einstellung eines Pt/Ru-Verhältnisses wie im Probenvolumen. Von Vorteil ist hier speziell im Fall von Pt-Ru, dass die Abtragungsrate beim Ionenbeschuss für beide Metalle in etwa gleich ist.

Für unsere Studie an Pt-Ru-Legierungen wurde deren Bulk-Zusammensetzung im Forschungszentrum Jülich durch EDX bestimmt. Nach jeder Reinigung, die aus einer Kombination aus thermischer Behandlung und Ionenbeschuss bestand, trugen wir dann entsprechend abschließend einige Monolagen bei Raumtemperatur ab, so dass die Pt/Ru-Verhältnisse an den Oberflächen auch ohne direkte spektroskopische Kontrolle reproduzierbar und eindeutig hergestellt werden konnten. Es sei bereits an dieser Stelle bemerkt, dass weitere

Studien an glatten Modellkatalysatoren (siehe Kapitel 5.3) ferner zeigten, dass die Rolle dieses abschließenden Sputter-Schrittes für die Aktivität der resultierenden Oberfläche nicht allein auf die Herstellung der jeweiligen Oberflächenzusammensetzung reduziert werden darf. Die Erzeugung von Defekten durch den Ionenbeschuss und deren mangelnde Ausheilung bei Raumtemperatur spielen eine mindestens ebenso große Rolle.

### **Günstige Pt/Ru-Verhältnisse für die Methanoloxidation**

An die LEIS-Studie <sup>[GAST931]</sup> anknüpfende Arbeiten von Gasteiger et al. <sup>[GAST932, GAST941]</sup> zeigten bereits, dass für die Methanolelektrooxidation bei hinreichender Methanolkonzentration (z.B. 0,5 M) und bei Raumtemperatur die an Aktivität für Rutheniumkonzentrationen an der Oberfläche zwischen 7 % und 50 % am höchsten ist. In diesem Bereich existierten jedoch noch nicht genügend Messpunkte, um etwas wie einen optimalen Wert genauer lokalisieren zu können.

Die Aktivität der Oberflächen wurde hierbei durch die Aufzeichnung von Stromdichte-Zeit-Kurven (siehe Abschnitt 3.3.5) bei 500 mV nach einem Potentialsprung bestimmt. Als Maß für diese Aktivität diente die Stromdichte nach 20 Minuten. Die Umrechnung von Strom in Stromdichte geschah anhand der geometrischen Probenfläche.

Die Position des Aktivitätsmaximums hängt davon ab, welches der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist: die dissoziative Adsorption von Methanol oder die Oxidation des Zwischenproduktes CO. Ersteres ist bei sehr geringen Methanolkonzentrationen der Fall, hier muss es daher ein Maximum an Adsorptionsplätzen geben. Ein solcher Adsorptionsplatz besteht aus drei Platinatomen für die Adsorption des Methanols und einem angrenzenden Rutheniumatom zur Beseitigung langsam reagierender und damit reaktionshemmender Zwischenprodukte. Statistische Betrachtungen <sup>[GAST932, ROSS98]</sup> an den niedrig indizierten Basisflächen zeigen, dass es – bei zufälliger und gleichmäßiger Verteilung beider Elemente in der Oberfläche – eine maximale Zahl solcher Zentren für Oberflächenkonzentrationen des Rutheniums von etwa 10 % gibt.

In Praxis ist jedoch der Fall höherer Methanolkonzentrationen von größerer Bedeutung, weshalb auch wir mit einer Konzentration von 0,5 M Methanol gearbeitet haben. Die CO-Oxidation wird zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, da Methanol ausreichen schnell nachgeliefert werden kann. Man sollte vor diesem Hintergrund einige Details zu dieser Teilreaktion erwähnen.

### **Kernaspekte zur CO-Oxidation auf Pt-Ru-Elektroden**

Für die Oxidation von im Elektrolyten gelösten CO hat sich reines Ruthenium als das beste Material erwiesen, <sup>[LIN99A]</sup> worauf auch frühe Ergebnisse von Watanabe und Motoo <sup>[WATA752]</sup> zur Potentialabhängigkeit des Oxidationsstromes (Tafel-Steigung) hindeuteten. An Ruthenium wird sowohl CO adsorbiert, wie auch – bereits bei niedrigen Potentialen – das zu seiner Oxidation notwendige OH.

Die experimentellen Resultate zur Aktivität von Ru gegenüber der von Pt-Ru-Elektroden sind dennoch teilweise widersprüchlich: In früheren Arbeiten wurde ein Maximum an Aktivität für Elektroden mit jeweils 50% Platin und Ruthenium in der Oberfläche beobachtet. <sup>[GAST942, GAST943, MARK95, GAST951]</sup> Dies ist vermutlich auf das dort verwendete Charakterisierungsverfahren zurückzuführen: CO wurde adsorbiert und anschließend in CO-freiem Elektrolyten während eines positiven Potentialdurchlaufs oxidiert („CO-Stripping“). Während der Reaktion nimmt die CO-Belegung damit ständig ab, und es gibt keine stationären Reaktionsverhältnisse, wie dies bei der Oxidation von im Elektrolyten gelösten CO der Fall wäre. Folglich kann auch ein anderer Oberflächentyp unter diesen Bedingungen bessere Eigenschaften aufweisen. Die Unterschiede können sowohl in den elektronischen Eigenschaften und damit den Adsorptionsenergien, wie auch in den Strukturen der jeweiligen Oberflächen liegen.

Im Falle der Methanoloxidation hingegen ist Ruthenium zumindest bei Raumtemperatur für den ersten Teilschritt der dissoziativen Methanoladsorption nicht hinreichend aktiv, folglich sind in jedem Fall Platinatome in der Oberfläche notwendig. Wie bereits erwähnt deuten experimentelle Daten einen optimalen Rutheniumanteil zwischen 7 % und 50 % in der Oberfläche an. <sup>[GAST941]</sup> Messungen bei höheren Temperaturen in der gleichen Arbeit zeigen eine Tendenz zur Verschiebung des Optimums hin zu höheren Rutheniumanteilen, die mit der bei diesen Temperaturen einsetzenden Aktivität reinen Rutheniums für die Methanoloxidation im Einklang wären.

#### **4.1.2 Fragestellungen**

##### **Genaue Position des Aktivitätsmaximums**

Das vorhandene Datenmaterial zur elektrokatalytischen Aktivität von Pt-Ru-Legierungen für die Methanolelektrooxidation scheint auf den ersten Blick schon recht vollständig und umfassend zu sein, <sup>[BIND721, GAST932, GAST941, GAST942, GAST943, ROSS951, WANG96]</sup> dennoch waren bisher immer noch eine Reihe von Punkten ungeklärt. Ein postuliertes Aktivitätsmaximum <sup>[GAST941]</sup> (10 % Ru bei 25°C, 30 % Ru bei 60°C) lag in einem Bereich der Ru-Konzentration, für den es innerhalb der entsprechenden Messreihen gar keine Datenpunkte gab. Die Höhe dieses Maximums, wenn es ein scharf definiertes gibt, ist also noch nicht unbedingt klar, ebenso wenig wie seine genaue Position. Weitere Datenpunkte mit anderen Pt/Ru-Verhältnissen erschienen also sinnvoll.

##### **Verhalten und Aussagekraft der Stromdichte-Zeit-Kurven**

Ein weiterer unklarer Aspekt war das Verhalten der zur Aktivitätsbestimmung aufgezeichneten Stromdichte-Zeit-Kurven (siehe Kapitel 3.3.5). Diese zeigen einen stetigen Abfall, begonnen von einem Maximalwert nach Erreichen des Arbeitspotentials. Bisher konnte keine plausible Erklärung für diesen Aktivitätsverlust gegeben werden, ebenso wenig wie eine mathematische Beschreibung des beobachteten zeitlichen Verhaltens. Klar war, dass es sich um keinen exponentiellen Abfall gegen Null handelt, was in der halblogarithmischen Darstellung deutlich wurde: Das Gefälle des Stroms wird zum Ende hin deutlich flacher. Etwas wie ein Gleichgewichtswert wurde jedoch in keiner der Arbeiten an glatten Pt-Ru-Modellelektroden beobachtet. Ein Erklärungsmodell für den fortwährenden Aktivitätsverlust war die Anreicherung von Oberflächenkontaminationen aus dem Elektrolyten, <sup>[JARVI98]</sup> was jedoch unbefriedigend erschien, da unter technischen Bedingungen, unter denen Pt-Ru-Elektroden ja bereits zum Einsatz kommen, deutlich weniger reine Chemikalien zum Einsatz kommen als im Labor, so dass entsprechende Effekte auch hier zu beobachten sein müssten. Außerdem gibt es eine wichtige Arbeit an Pt-Ru-Elektroden aus sehr feinen Partikeln, in welcher sehr wohl ein stationärer Strom unter potentiostatischen Bedingungen gemessen wurde. <sup>[CHU96]</sup> Eine Empfindlichkeit gegenüber Restverunreinigungen im Elektrolyten, sollte dies die Ursache für Aktivitätsverluste in anderen Experimenten sein, hätte sich aber auch hier bemerkbar machen müssen.

#### **4.1.3 Ziel der Messreihe und Vorgehensweise**

Wie schon im vorangegangenen Abschnitt angedeutet, sollten für drei weitere Legierungen mit anderen Pt/Ru-Verhältnissen Daten zur elektrokatalytischen Aktivität bei der Methanoloxidation gesammelt werden. Hierfür zeichneten wir wiederum Strom-Zeit-Kurven bei festem Potential auf, dies aber zum besseren Verständnis des genauen Langzeitverhaltens zum Teil über deutlich längere Zeiträume (mehrere Stunden) als das in bisherigen Arbeiten geschehen war (etwa 20-30 Minuten in <sup>[GAST932]</sup> und <sup>[GAST941]</sup>).

Ferner sollte anhand dieser Strom-Zeit-Kurven die funktionale Charakteristik festgestellt werden, welcher der stets beobachtete Aktivitätsverlust folgt. Anhand der mathema-

tischen Beschreibung erhofften wir uns dann auch Hinweise auf mögliche Mechanismen, die hinter der Deaktivierung stehen könnten.

Die Präparation der Legierungen erfolgte im UHV und nach dem im Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Verfahren mit dem abschließenden Ionenbeschuss zur Herstellung eines wohldefinierten Pt/Ru-Verhältnisses. Dabei war es wichtig, während des Sputterns den in Abschnitt 3.9.6 beschriebenen Platinschild zum Schutz des Probenrandes vor Fremdmetallen zu verwenden.

#### 4.1.4 Experimentelle Voraussetzungen

Man braucht für eine elektrochemische Messreihe an UHV-präparierten Pt-Ru-Legierungen zwei Dinge: Eine UHV-Anlage mit geeigneter Instrumentierung sowie eine elektrochemische Zelle. Zwischen beidem ist darüber hinaus noch ein sauberer Transferweg nötig, und hier liegt das Hauptproblem. Die damit im Zusammenhang stehenden Aspekte sind in Kapitel 3.8 bereits ausführlich erläutert worden, ebenso wie in den darauf folgenden Kapiteln die im Rahmen dieser Arbeit hierzu entwickelten experimentellen und technischen Lösungen. Beide in Kapitel 3.9 und 3.10 beschriebenen UHV/EC-Transferanlagen sind für Messungen an Pt-Ru-Legierungen zum Einsatz gekommen, und es wird in diesem Kapitel nicht explizit erwähnt werden, von welcher Anlage welche Messung stammt. Die Miniaturzelle, welche an die *Omicron*-UHV-Anlage gekoppelt ist, wurde im Falle der Legierungen lediglich zur Benetzung der frisch präparierten Probenoberfläche in der Schleuse mit einem sauberen Tropfen Wasser verwendet. Dieser bot hinreichenden Schutz vor Kontaminationen beim Umsetzen der Probe aus der Schleusenkammer in eine separate elektrochemische Zelle.

Es sei der Vollständigkeit halber kurz erläutert, warum die Messreihe auf zwei verschiedene Anlagen verteilt wurde: Es erschien sinnvoll, zur Analyse der Oberflächenzusammensetzung vor und nach der elektrochemischen Behandlung Auger-Daten aufzuzeichnen. Ein Auger-Spektrometer befand sich jedoch nur in der *Omicron*-Anlage, welche erst später, auch im Rahmen anderer Fragestellungen (siehe Kapitel 5) für die Durchführung elektrochemischer Transferexperimente umgerüstet wurde.

Alle Messungen wurden mit 0,1 M  $\text{HClO}_4$  als Elektrolyt durchgeführt, bei den Experimenten mit Methanol betrug die entsprechende Methanolkonzentration 0,5 M.

Um die Sauberkeit des Transferweges zu testen, wurden stets zyklische Voltammogramme im Basiselektrolyten aufgezeichnet. Besonders empfindlich gegenüber Verunreinigungen sind Einkristalle, daher wurde ein Pt(111)-Kristall bereits in dieser Messreihe in den Kreis der verwendeten Proben aufgenommen. Dem entsprechenden Voltammogramm kommt eine Sonderrolle gewissermaßen als „Härtetest“ zu.

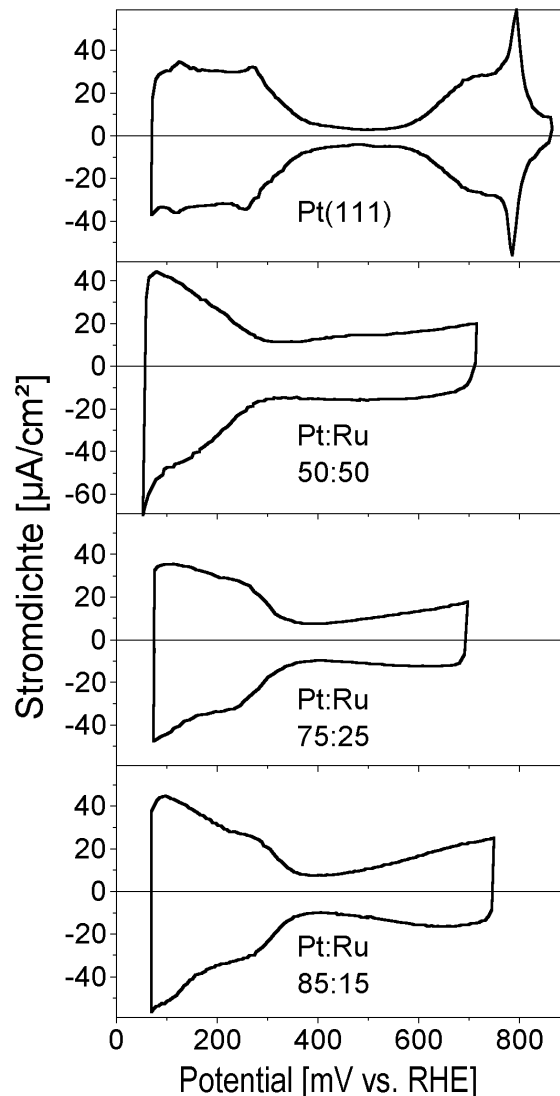
## 4.2 Ergebnisse

### 4.2.1 Zyklische Voltammetrie

Die in diesem Abschnitt gezeigten zyklischen Voltamogramme im Basiselektrolyten sind als typischer Fingerabdruck der jeweiligen Legierungsoberflächen anzusehen. Mit ein wenig Erfahrung erlauben sie eine Einschätzung des Pt-Ru-Verhältnisses, ohne dass man dies allerdings direkt an einem bestimmten Merkmal festmachen könnte. Abbildung 4-1 beinhaltet die mit 50 mV/sec aufgezeichneten Voltamogramme der drei Legierungen sowie der Pt(111)-Oberfläche. Letzteres weist die für diese Kristallfläche in Perchlorsäure typischen „Schmetterlingspeaks“ bei etwa 800 mV auf, die, wie bereits erwähnt, das Vorhandensein von größeren Terrassen auf der Oberfläche anzeigen. Anzeichen irgendwelcher Kontaminationen sind nicht zu erkennen, die beispielsweise nach der Reinigung bei Transfer in die Zelle auf die Probe gelangt sein könnten. Der experimentelle Aufbau ist damit als sauber, und daran gewonnene elektrochemische Resultate für UHV-präparierte Proben als aussagekräftig zu erachten.

Die zyklischen Voltamogramme der drei Legierungen zeigen, abgesehen von dem eher unscharf wirkenden upd-Wasserstoff-Bereich auf der linken Seite, den für Pt-Ru-Elektroden typisch vergrößerten sogenannten „Doppelschicht“-Bereich.

Hier beobachtet man den Auf-, Ab- und Umbau der Belegung der Ruthenium-Plätze mit sauerstoffhaltigen Adsorbaten und Oxiden. [CHAN97, LIU00]



**Abbildung 4-1: Zyklische Voltamogramme (50 mV/sec) der Pt(111)-Probe und der Pt-Ru-Legierungen in 0,1 M HClO<sub>4</sub> nach einer Präparation im UHV.**

Die CV's sind mit den in der Literatur zu findenden qualitativ vergleichbar. [GAST932]

Es ist seit langem üblich, die ‚wahre‘ Oberfläche polykristalliner Platinelektroden durch Integration der Ladung im sogenannten „Wasserstoffbereich“ des zyklischen Voltamogramms zwischen dem rein kapazitiven „Doppelschichtbereich“ auf der einen und einsetzender Wasserstoffentwicklung auf der anderen Seite zu bestimmen. [BIEG71] Auch wenn im Falle polykristalliner Oberflächen die Adsorptionsgeometrie nicht scharf definiert ist, geht man von einem mittleren Verhältnis von einem adsorbierten Wasserstoffatom pro Platinatom aus (siehe Kapitel 3.3.3). Bei polykristallinen und durch Ionenbeschuss aufgerauten Pt-Ru-Proben sind diese Verhältnisse leider nicht so klar, da der Wasserstoffbereich durch Überlappung mit einsetzender OH- und Oxidbelegung nicht scharf abgrenzbar ist.

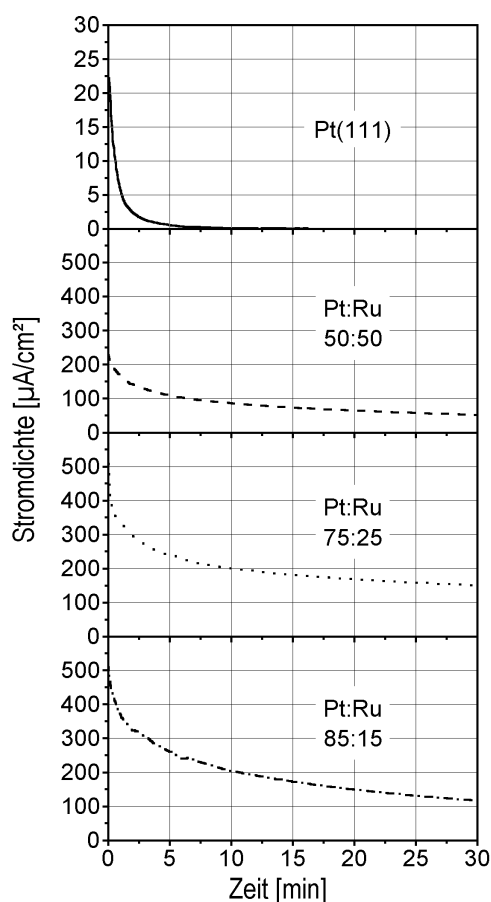
Ferner kann man auch nicht ohne weiteres annehmen, dass die maximale Bedeckung mit Wasserstoff für verschiedene Pt:Ru-Verhältnisse immer die gleiche ist. Daher hat es sich für solche Proben eingebürgert, die wahre Oberfläche mit der geometrischen gleichzusetzen. Durch das Sputtern werden die Proben zwar aufgeraut, dies allerdings für alle Pt/Ru-Verhältnisse im etwa gleichen Maße.<sup>[GAST931]</sup> Der Fehler, den man durch diese vermutliche leichte Unterschätzung der wahren Oberfläche macht, sollte also für alle Proben vergleichbar sein. Wiederholte Präparationen nach dem gleichen Rezept führten stets zu nahezu identischen zyklischen Voltamogrammen, damit also auch zu vergleichbaren Rauigkeiten. Auch ein quantitativer Vergleich mit CV's aus der Literatur,<sup>[GAST932]</sup> die zu ähnlichen Pt/Ru-Verhältnissen gehören, zeigt gute Übereinstimmung.

Der Vergleich der jeweiligen Stromdichten bei der Methanoloxidation ist also ebenfalls gerechtfertigt, und zwar sowohl für die in unserer Messreihe verwendeten Proben untereinander und mit Literaturdaten.

#### 4.2.2 Stromdichte-Zeit-Kurven zur Bestimmung der Aktivität

Zur Charakterisierung der elektrokatalytischen Aktivität bei der Methanoloxidation zeichneten wir Stromdichte-Zeit-Kurven bei konstantem Potential auf. Hierzu wurden die Proben mit einem Tropfen Wasser benetzt, das Sollpotential auf 300 mV gesetzt und dann der Meniskus durch Kontakt des hängenden Wassertropfens mit der Oberfläche der Lösung in der Zelle hergestellt.

Nach zwei Minuten wurde das Potential dann auf 500 mV umgeschaltet, was sofort zu einem Methanol-Oxidationsstrom führte. Der Zeitpunkt des Umschaltens ist zugleich der zeitliche Nullpunkt in den Stromdichte-Zeitkurven in Abbildung 4-2. Wie bei den zyklischen Voltamogrammen wurde auch hier die Stromdichte als Quotient aus gemessenem Strom und geometrischer Probenoberfläche berechnet. Das Arbeitspotential von 500 mV wurde nicht zuletzt zum einfachen Vergleich mit Literaturdaten gewählt. Die durch das Potentialumschalten stets vorhandene kapazitive Stromspitze ist deutlich höher als der in den Diagrammen erfasste Stromdichtebereich, so dass die entsprechenden Messpunkte (die ohnehin nur maximal eine Sekunde ausmachen) darin nicht dargestellt sind.



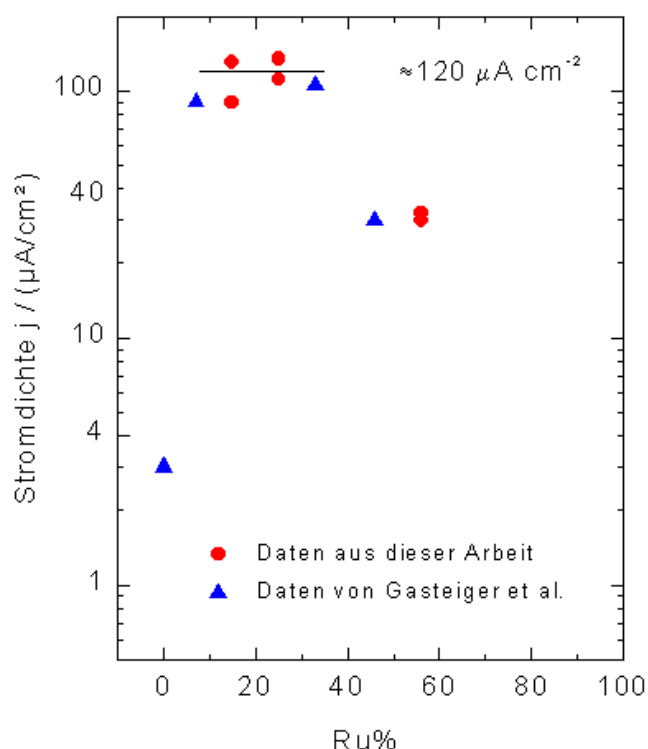
**Abbildung 4-2: Zeitlicher Verlauf der Stromdichte nach einem Potentialsprung von 300 mV auf 500 mV für die 4 untersuchten Proben in 0,5 M Methanol, 0,1 M HClO<sub>4</sub>.**

## Vergleich der Aktivitäten

Auf den ersten Blick sieht man bereits, dass erwartungsgemäß die Oxidationsstromdichte auf Pt(111) deutlich geringer ist als auf den Pt-Ru-Legierungen. Außerdem fällt auf, dass die 50:50-Legierung den anderen beiden wiederum deutlich unterlegen ist. Auch dies war zu erwarten, denn wie bereits diskutiert ist ein Verhältnis von Pt/Ru=50:50 zwar unter bestimmten Umständen günstig für die CO-Oxidation, es fehlen hier jedoch genügend Pt-Plätze für die Adsorption von Methanol, so dass diejenigen Legierungen mit mehr Platin hier auch besser abschneiden.

Da der Oxidationsstrom zeitlich nicht konstant ist, liegt es nahe, die Stromdichte nach einem bestimmten Zeitintervall als Vergleichskriterium für die elektrokatalytische Aktivität heranzuziehen. Um einen Vergleich mit den Werten von Gasteiger et al. zu ermöglichen, wurde als Zeitintervall 20 min nach dem Potentialsprung gewählt. In Abbildung 4-3 sind diese Werte als Funktion der Rutheniumkonzentration an der Oberfläche dargestellt, neben den aus der Literatur entnommenen.<sup>[GAST941]</sup> Man sieht, dass die Daten einerseits gut miteinander verträglich sind,\* und dass aber andererseits leider keine dramatisch höhere Aktivität für diejenigen Ru-Konzentrationen zu verzeichnen ist, für die bisher keine Daten vorlagen.

Das stöchiometrische Spektrum der Pt-Ru-Legierungen ist damit in Hinblick auf die Methanolveroxydation als experimentell ‚abgegrast‘ anzusehen, spätestens jetzt sind keine katalytischen Überraschungen durch irgendwelche magischen Mischverhältnisse mehr zu erwarten.



**Abbildung 4-3: Vergleich der katalytischen Aktivität von Pt-Ru-Legierungen verschiedener Zusammensetzung miteinander und mit Literaturdaten. Aufgetragen ist die Stromdichte (Abbildung 4-2) bei 500 mV nach 20 min in 0,5 M Methanol, 0,1 M HClO<sub>4</sub>. Die Daten von Gasteiger et al.<sup>[GAST941]</sup> wurden in 0,6 M Methanol, 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgezeichnet.**

\* Leichte Diskontinuitäten sind vermutlich auf die Unterschiede im verwendeten Basis-elektrolyten zurückzuführen: Sulfationen zeigen im Gegensatz zu Perchlorationen eine Tendenz zu spezifischer Adsorption, was Einfluss auf den erzielbaren Stoffumsatz haben kann.



## Form der j-t-Kurven

Ein zweites Ziel der Messreihe war, wie in Abschnitt 4.1.2 bereits erläutert, die Form der Stromdichte-Zeit-Kurven zumindest mathematisch zu verstehen, und damit eventuell auch die dahinter stehenden physikalischen und/oder chemischen Vorgänge klassifizieren zu können.

Was zunächst auffällt ist der steile Abfall des Stromes zu Beginn, der etwa zu einer Halbierung innerhalb der ersten zehn Minuten nach dem Potentialschritt führt. Kann man tatsächlich von etwas wie einer Halbwertszeit sprechen, folgt der Strom also einem exponentiellen Abfall? Hier bietet sich eine halb-logarithmische Darstellung an, welche eine solche Kurve linearisieren würde. Wie man in Abbildung 4-4 oben jedoch eindeutig sieht, weisen die Kurven selbst in dieser Darstellung noch eine Krümmung auf, auch wenn der Kurvenverlauf für größere Zeiten flacher zu werden scheint.

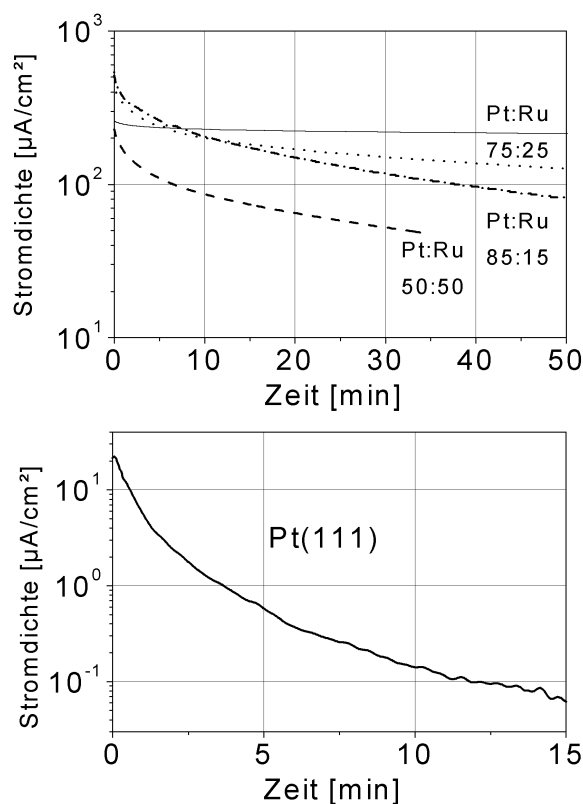
Auch der Stromabfall für Pt(111) folgt zumindest innerhalb der ersten 15 Minuten keinem exponentiellen Abfall, was aber an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden soll, da das Augenmerk auf dem Verhalten der Pt-Ru-Legierungen liegt.

Eine Krümmung im halblogarithmischen Plot könnte natürlich auch bedeuten, dass die Stromdichte an den Pt-Ru-Legierungen auf einen von Null verschiedenen stationären Wert zuläuft – ein in unseren Augen wünschenswertes Verhalten.

Leider aber schlugen Versuche, eine Exponentialkurve mit Offset an die Daten zu fitten, stets fehl. Der jeweils beste zu erreichende Fit zeichnete sich konsequent dadurch aus, dass der Offset deutlich über dem tatsächlichen Endwert des Stromes im betrachteten Zeitintervall lag, und der Strom offensichtlich weiter abfiel. Selbst Messungen über bis zu acht Stunden führten nicht zu einer Stabilisierung des Stromes auf einen stationären Wert.

Bei Methanolkonzentrationen von 0,5 M sind Stofftransportprobleme als Ursache für den Stromabfall auszuschließen: Nimmt man eine Dicke der Diffusionsschicht von 0,1 mm und einen Diffusionskoeffizienten von  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  an, so kommt man auf diffusionsbegrenzte Stromdichten in der Größenordnung von  $10^5 \mu\text{A cm}^{-2}$  - um Größenordnungen mehr, als die in unseren Experimenten vorkommenden Werte. Auch eine Abnahme der Methanolkonzentration schlossen wir sicherheitshalber aus: In einem Experiment wurde nach 20 Minuten Stromabfall die zu Beginn in der Lösung vorhandene Menge Methanol abermals hinzugegeben - ohne signifikante Änderung der Stromdichte.

Beim Blick in die Literatur zur Methanolveroxydation an Pt-Ru-Elektroden stößt man auf viele Stromdichte-Zeit Kurven, die den unseren ähneln. Diese gehören allesamt zu glatten Modellelektroden, z.B. wie in unserem Fall Legierungen <sup>[GAST932, GAST941, ROSS98]</sup> oder Ruthenium-modifizierte Platin-Einkristalle. <sup>[CHRZ981, CHRZ983, TREM99]</sup> Betrachtet man jedoch Arbeiten an porösen Elektroden, welche in ihren Eigenschaften solchen in der technischen Anwendung deutlich ähnlicher sind, so sieht man in der Tat nach einem anfänglichen Abfall eine Stabilisierung des Stromes auf einen stationären Wert. <sup>[LOP95]</sup>



**Abbildung 4-4: Halblogarithmische Darstellung der Kurven in Abbildung 4-2 – es ist keine Gesetzmäßigkeit erkennbar**

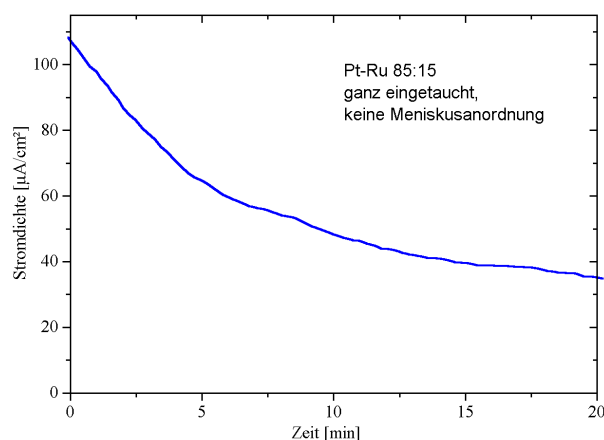
Eine recht umfassende Arbeit an derartigen Proben wurde auch von Chu und Gilman veröffentlicht,<sup>[CHU96]</sup> worin diese ebenfalls den Einfluss des Pt/Ru-Verhältnisses auf die erzielbaren Stromdichten untersuchten. Die dort verwendeten Elektroden wurden durch Reduktion aus Gemischen der jeweiligen Salze hergestellt. Die weiter unten in Kapitel 6 dieser Arbeit beschriebenen Elektroden, die ebenfalls durch elektrochemische Koabscheidung gewonnen wurden und eine vergleichbar hohe Rauigkeit aufweisen, zeigen nach frischer und sauberer Präparation ein zeitlich ähnlich konstantes Verhalten.

### Stofftransportprobleme durch Meniskusanordnung?

Zu klären war nun, ob das unterschiedliche Verhalten von glatten und porösen Elektroden bei der potentiostatischen Methanoloxidation tatsächlich auf dem Unterschied in der Oberflächenmorphologie beruht, oder ob vielleicht doch die leicht unterschiedliche experimentelle Anordnung schuld ist. Denn eins ist beim Test UHV-präparierter und/oder einkristalliner Elektroden schließlich grundsätzlich anders als bei Blechen o.ä.: Die Meniskusanordnung, die dafür sorgt, dass nur die gewünschte Kristallfacette bzw. nur die präparierte Probenfläche in Kontakt mit der Lösung kommt.

Bleche hingegen werden ganz in die Lösung getaucht. Kann zum Beispiel eine lokale Verarmung von Methanol durch Verdunstung aus dem Meniskus heraus, unterstützt eventuell durch die Inertgasspülung über der Lösung, für den zeitlichen Abfall des Oxidationsstroms verantwortlich sein?

Auch wenn diese Möglichkeit von vornherein eher unwahrscheinlich erschien, machten wir sicherheitshalber den folgenden Test: Eine frisch polierte Pt-Ru-Legierung (Pt/Ru=85:15) wurde (ohne Montage auf ein Pt-Plättchen) an einem dünnen Draht komplett in eine Methanolhaltige Lösung getaucht. Die gewonnene j-t-Kurve ist in Abbildung 4-5 zu sehen, und ganz offensichtlich fällt auch hier die Stromdichte (der absolute Wert interessiert hier weniger) genauso ab wie in Meniskusanordnung.



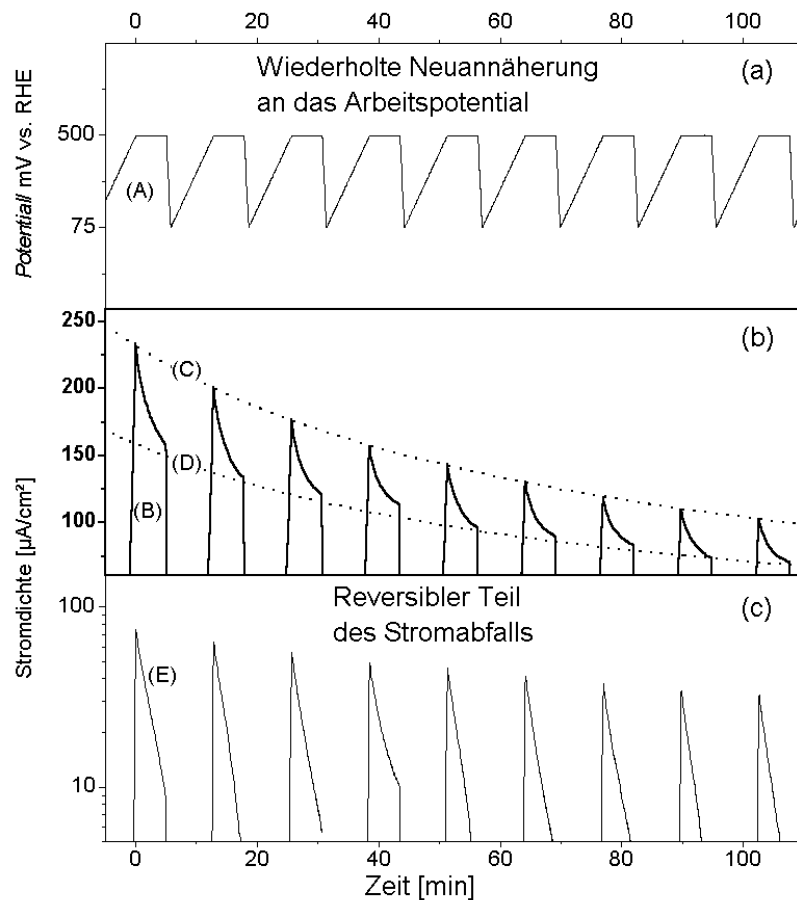
**Abbildung 4-5: j-t-Kurve für eine ganz in die Lösung getauchte Pt-Ru-Legierung zur Feststellung möglicher Stofftransportprobleme in der sonst verwendeten Meniskusanordnung. Potential 500 mV, 0,1 M HClO<sub>4</sub>, 2 M CH<sub>3</sub>OH**

Damit ist klar: Die Mikrostruktur der verschiedenen Elektrodentypen ist in der Tat verantwortlich für deren unterschiedliches Verhalten in den Stromdichte-Zeit-Messungen, und nicht die verwendete experimentelle Anordnung.

Man hat es im Falle der glatten Modellelektroden, wozu auch die gesputterten Legierungen zu zählen sind, tatsächlich mit einem Deaktivierungs- oder Vergiftungsprozess an der Oberfläche zu tun, und der beobachtete Stromdichteabfall ist nicht auf Änderungen der äußeren experimentellen Rahmenbedingungen zurückzuführen.

### Reaktion auf Potentialänderungen

Unser Augenmerk sei nun wieder voll auf dieses spezielle Verhalten der in diesem Kapitel betrachteten glatten Modellelektroden gerichtet. Es ist jetzt klar, dass die Stromdichte bei 500 mV mit der Zeit abnimmt, und ob ein von Null verschiedener Endwert erreicht wird, kann momentan noch nicht gesagt werden. Was aber geschieht jetzt, wenn man das Potential nach einer bestimmten Zeit wieder auf einen kleineren Wert zurückschaltet und dann den Schritt hin zum Arbeitspotential von 500 mV wiederholt? Wir haben zu diesem Zweck ein Experiment mit stückweise konstantem Potential, unterbrochen von kathodischen „Ausflügen“, durchgeführt. Die resultierende Kurve ist in Abbildung 4-6 zu sehen.



**Abbildung 4-6: Methanoloxidation an Pt-Ru-Legierung (85:15) bei 500 mV in 0,5 M Methanol, 0,1 M  $\text{HClO}_4$ , unterbrochen von kurzen „Ausflügen“ hinunter auf 75 mV.**

- (a) Kurve (A):** Zeitlicher Potentialverlauf
- (b) Kurve (B):** Zugehörige Stromdichte
- Kurve (C):** Hyperbolische Kurve (siehe Abschnitt 4.3.1) durch die Stromdichtemaxima
- Kurve (D):** Hyperbolischer „Untergrund“ proportional zu Kurve (C)
- (c) Kurve (E):** Ergebnis der Subtraktion der Kurve (D) vom Stromdichteverlauf (B), halblogarithmische Darstellung. Sägezahnform zeigt exponentiellen Charakter der Differenzkurve

Das Potential beginnt bei 75 mV und wird mit 1 mV/sec auf 500 mV gefahren. Die langsame Durchlaufgeschwindigkeit wählten wir bewusst zur Minimierung kapazitiver oder pseudokapazitiver Stromanteile nach Erreichen des Arbeitspotentials. Das Potential wird dort für 5 Minuten belassen und dann mit 10 mV/sec\* wieder auf 75 mV zurückgefahren. Dort beginnt die Schleife wieder, d.h. es geht wieder mit 1 mV/sec hinauf auf 500 mV.

Betrachtet man die „wellenartige“ Antwort der Stromdichte auf dieses Potentialprogramm, so fallen zwei Dinge auf: Erstens ist der Strom nach Wiedererreichen der 500 mV stets etwas höher als er am Ende der vorangehenden Welle war. Es hat also eine Art Regeneration stattgefunden. Zweitens ist aber der Maximalwert zu Beginn jeder Welle stets kleiner als der vorherige. Die Regeneration durch das kathodische Potential ist also nie vollständig.†

Die beiden gestrichelten Linien im Strom-Zeit-Verlauf dieses Potentialprogramms spiegeln dieses Verhalten funktional wieder, und wir werden weiter unten sehen, dass hier in der Tat eine einfache mathematische Modellierung möglich ist. Zu diesen Kurven wie auch zu der in Abbildung 4-6 (c) wird es weiter unten nähere Erläuterungen geben, im folgenden Abschnitt betrachten wir zunächst das zeitliche Verhalten der Stromdichte für  $t > 10$  min.

## 4.3 Diskussion

### 4.3.1 Verlauf des zeitlichen Stromabfalls

Die zeitliche Abnahme der Stromdichte haben wir einem Deaktivierungsprozess an der Oberfläche zugeschrieben, folglich einer Abnahme der reaktiven Zentren. Deren Zahl sei mit  $N$  bezeichnet und bestimmt die Stromdichte  $j$ .

Wir schreiben:

$$j(t) = \xi N(t)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\xi$  enthält hierin alle kinetischen und elektronischen Parameter, welche den Strom beeinflussen, und wird als zeitlich konstant angenommen. Nach welchem Gesetz nimmt nun die Population der reaktiven Zentren ab? Es ist zu erwarten, dass die Zahl selbst in Form einer Differentialgleichung diese Abnahmerate beeinflusst. Dass diese Rate nicht einfach proportional zu  $N$  ist, haben wir schon gesehen: Es liegt kein schlichter exponentieller Abfall vor. Was aber, wenn bei dem deaktivierenden Prozess, wie auch immer er aussehen mag, zwei noch aktive reaktive Zentren beteiligt sind? Deren Zahl würde damit im Quadrat in die Abnahmerate eingehen. Es würde damit (bei statistischer Verteilung der noch vorhandenen Zentren) gelten:

$$dN(t)/dt = -k N(t)^2$$

Diese Differentialgleichung wird, wie sich sehr leicht überprüfen lässt, durch einen sehr einfachen Ausdruck für  $N$  erfüllt:

$$N(t) = 1/(p + kt)$$

---

\* Die Durchlaufgeschwindigkeit spielt hier keine Rolle, da unser Hauptaugenmerk auf den Strömen während des Aufenthalts bei 500 mV lag und wurde daher zur Zeitersparnis ein wenig schneller gewählt.

† Höhere Potentiale bis 800 mV brachten keine Regeneration der Oberfläche, die entsprechenden Daten werden daher an dieser Stelle auch nicht gezeigt. Jenseits von 800 mV besteht wiederum Gefahr, das Ruthenium in Lösung geht.<sup>[TIC89]</sup>

Für den Strom gilt somit entsprechend:

$$j(t) = 1/(a + kt)$$

Definiert man außerdem  $j(t=0) = j^*$ , so erhält man:

$$j(t) = 1/(j^{*-1} + kt)$$

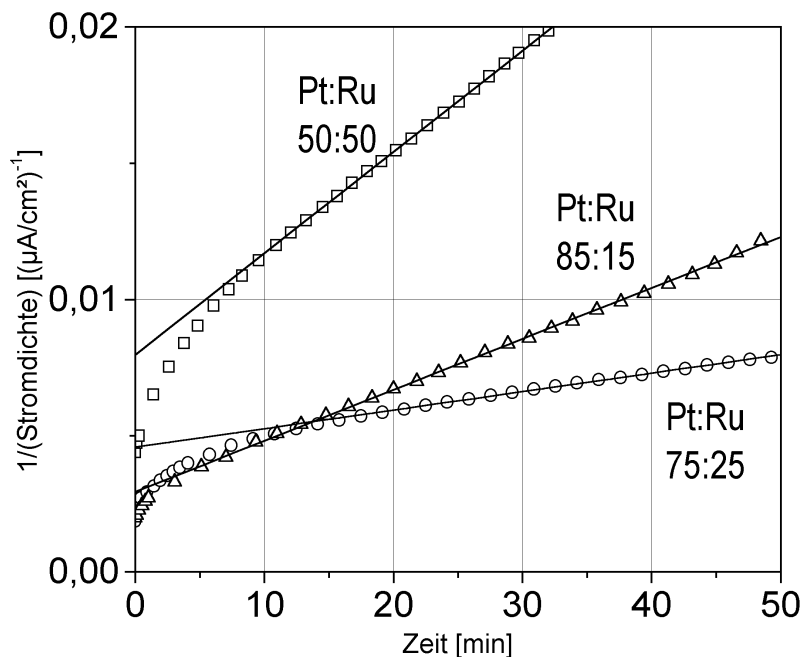
Besonders einfach ist damit der Ausdruck für den Kehrwert des Stromes,

$$j^{-1}(t) = j^{*-1} + kt,$$

also einfach eine Geradengleichung.

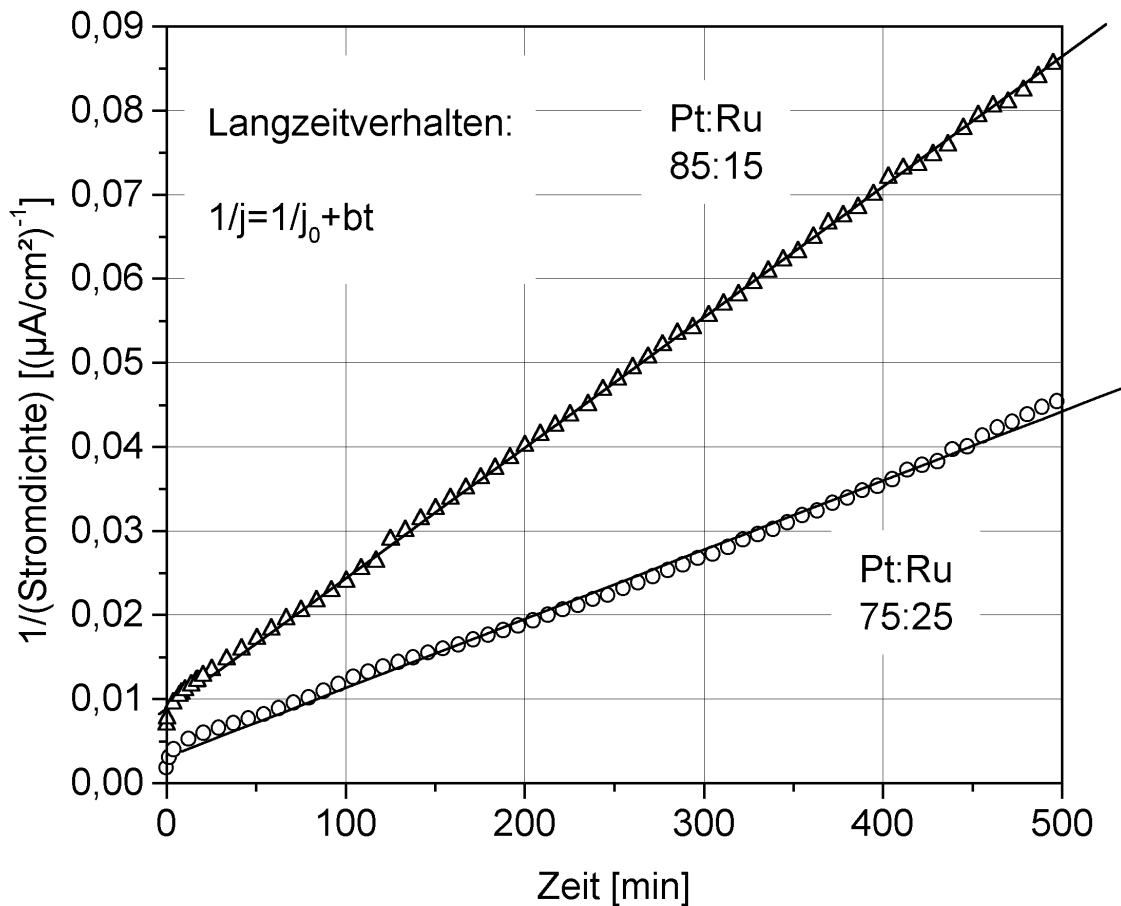
### Reziprok Lineare Langzeitcharakteristik des Stroms

In Abbildung 4-7 sind die Kurven aus Abbildung 4-1 reziprok dargestellt, d.h. statt  $j$  wird  $1/j$  gegen  $t$  aufgetragen. Und tatsächlich sieht man, von einer Abweichung in den ersten 10 Minuten einmal abgesehen, dass die Stromdichte-Zeit-Kurven tatsächlich einem reziprok linearem Zeitgesetz unterliegen.



**Abbildung 4-7: Auftragung von  $1/j$  gegen die Zeit für die Datensätze aus Abbildung 4-1. Offenbar folgen die Stromdichtekurven nach wenigen Minuten einem reziprok linearen Zeitgesetz.**

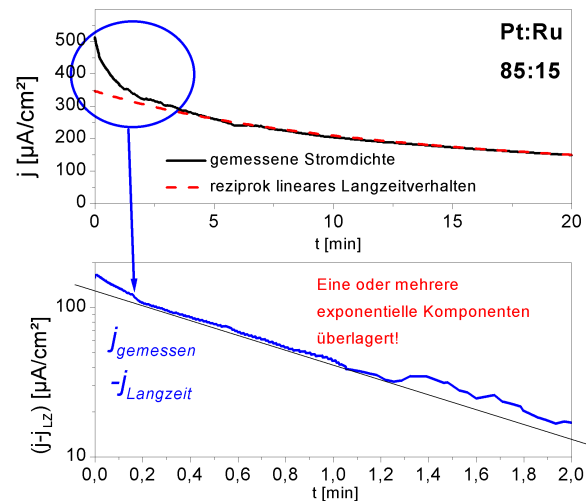
Natürlich könnte dies lediglich eine gute Näherung für mittlere Zeiträume darstellen, weswegen wir die Messreihe um zwei Langzeitbeobachtungen erweiterten. Die beiden aktiveren Elektroden wurden über Nacht für 8 Stunden bei 500 mV gehalten und der Methanoloxidationsstrom aufgezeichnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 4-8 zu sehen: Beide Kurven laufen nahezu schnurgerade weiter. Dieses strikte reziprok lineare Verhalten der Stromdichte bedeutet nun im Umkehrschluss, dass die für die Populationsabnahme der reaktiven Zentren angenommene Differentialgleichung zutreffend ist.



**Abbildung 4-8:** Auftragung der reziproken Stromdichtewerte bei der Methanol-oxidation an Pt-Ru-Legierungen als Funktion der Zeit, Langzeitverhalten für die beiden aktiveren Legierungen über Nacht.

Unsere Aufmerksamkeit soll nun der anfänglichen Abweichung der gemessenen Kurve vom reziprok linearen Langzeitverhalten gelten. Im reziproken Plot ist dies eine Abweichung nach unten, der Strom ist also dementsprechend höher, als nach dem Langzeitverhalten zu erwarten.

Es liegt nahe, die Differenz aus dem tatsächlichem Strom und dem durch Fit erhaltenen Verhalten zu bilden. Für die 75:25-Legierung ist die daraus resultierende Kurve in Abbildung 4-9 zu sehen – wohlweislich bereits in halblogarithmischer Darstellung. Wie man erkennt, ergibt sich hier, von einer geringfügigen anfänglichen Abweichung während der ersten zwei Minuten einmal abgesehen, eine Gerade. Das gesamte Verhalten der Stromdichte-Zeit-Kurve ist damit zumindest mathematisch weitgehend erfasst – Not tut nun eine zufriedenstellende Interpretation.



**Abbildung 4-9:** Differenz zwischen gemessener Stromdichte-Zeit-Kurve und reziprok linearem Langzeitverhalten für die Legierung mit Pt/Ru=85:15 in den ersten zwei Minuten.

### **Reversibilität der Langzeitdeaktivierung?**

Für die Praxis von besonderer Bedeutung ist nun die Frage, unter welchen Umständen sich die mit der reziprok linearen Charakteristik abfallende Stromdichte wieder erholen kann. Es zeigt sich bei verschiedenen Versuchen, dass die Aktivität innerhalb des für Pt-Ru-Elektroden zulässigen Potentialbereichs (bis 800 mV) nicht voll wiederhergestellt werden kann. Dies ist ein entscheidender Unterschied zu reinem Platin, welches durch eine Potentialerhöhung auf 800 mV von den reaktionshemmenden Zwischenprodukten befreit werden kann („Stripping“) und dann seine anfängliche – wenn auch schnell abfallende – Stromdichte wieder erhält. Platin-Ruthenium-Legierungen hingegen können bedingt durch Potentiale oberhalb von 1200 mV reaktiviert werden. Der Zusatz „bedingt“ ist entscheidend, weil bei diesen Potentialen schon Ruthenium in Lösung geht, und sich damit die Oberflächenzusammensetzung ändert. Vor allem sind dies Potentiale, die an Brennstoffzellenanoden nicht einmal bei einem Zellkurzschluss erreicht werden, daher muss man von einer irreversiblen Deaktivierung unter Betriebsbedingungen sprechen. In folgenden Teilen der Arbeit wird die Deaktivierung zur Unterscheidung von anderen Phänomenen und der Kürze halber als „irreversibel“ bezeichnet werden.

Im Widerspruch zu den gerade getroffenen Aussagen über Irreversibilität des Stromabfalls scheinen die Kurven in Abbildung 4-6 eine Art Reaktivierung durch kurzes Herunterfahren des Potentials auf 75 mV aufzuzeigen. Was genau es damit auf sich hat, wird in den im Anschluss folgenden Betrachtungen klar werden.

### **Scheinbarer Aktivitätsgewinn durch kurzzeitige Potentialsenkungen**

Um das Wesen der zum Aktivitätsverlust beitragenden Komponenten besser zu verstehen, ist es hilfreich, erneut die Stromantwort auf das Potentialprogramm in Abbildung 4-6 zu betrachten. Es liegt intuitiv nahe, das Verhalten innerhalb einer „Stromwelle“ der exponentiellen Komponente zuzuschreiben, während das reziprok lineare Langzeitverhalten auf der anderen Seite dazu führt, dass jede Welle niedriger ist als die vorhergehende.

Und in der Tat lässt sich durch die Maxima der Stromwellen eine reziprok lineare Funktion fitten. Die entsprechende Kurve ist gestrichelt (als C) in Abbildung 4-6 (b) eingetragen und gibt den zeitlichen Verlauf der Maxima offenbar recht gut wieder. Die einzelnen Wellen kann man als lokale Erhebung über einem im jeweiligen 5 min-Intervall nahezu konstanten Wert betrachten. Dieser nahezu konstante Wert ist der in diesem Zeitraum natürlich ebenfalls stattfindende Abfall 2. Ordnung, nur dass dieser eben deutlich flacher verläuft als das überlagerte exponentielle Kurzzeitverhalten.

Damit kommen wir zu der zweiten in Abbildung 4-6 (b) eingezeichneten gestrichelten Linie (B). Diese ist proportional zu der oberen, durch die Maxima führenden, und zeichnet sich dadurch aus, dass ihre Subtraktion vom gemessenen Stromverlauf zu den in Abbildung 4-6 (c) eingezeichneten sägezahnartigen Kurvenstücken führt. Die Sägezahnform in halb-logarithmischer Darstellung zeigt, dass auch hier ein exponentieller Abfall einem langsameren Langzeitverhalten überlagert ist. Man sollte betonen, dass diese Basiskurve innerhalb der 5-Minuten-Intervalle nicht unbedingt der tatsächlichen überlagerten langsam abfallenden Komponente entspricht – es ist unwahrscheinlich, dass der Zweite-Ordnungs-Prozess, der für diese verantwortlich ist, bei allen Potentialen mit gleicher Geschwindigkeit abläuft. Man könnte statt der eingezeichneten Kurve auch in jedem Intervall den Mittelwert dieser Kurve innerhalb dieses Intervalls von den Messdaten subtrahieren und immer noch exponentielle Residuen erhalten. Diese Mittelwerte wiederum folgen dann einem reziprok linearen Zeitgesetz.

### Zusammenspiel von exponentiellem und reziprok linearem Abfall

Wie ist das nun zu interpretieren? Die exponentielle Überhöhung nimmt von Welle zu Welle ab. Und dies, wie man anhand der beiden zueinander proportionalen gestrichelt eingezeichneten reziprok linearen Einhüllenden leicht sieht, ebenfalls mit reziprok linearer Charakteristik. Damit ist klar: Die beiden Funktionen, die jeweils im Kurz- und Langzeitverhalten dominieren, gehen multiplikativ in die gemessene Stromdichte ein. Der exponentielle Anteil ist somit *kein* unabhängiger Prozess, der zu einer additiv überlagerten Stromkomponente in den ersten Minuten nach Erreichen des Arbeitspotentials führt. Auf der anderen Seite betreffen der Abfall erster und zweiter Ordnung aber auch nicht die gleiche Sorte reaktiver Zentren. Dies zeigt ein einfaches mathematisches Argument: Die gefundene Superposition einer reziprok linearen und einer exponentiellen Abnahme des Stromes ist *keine* Lösung der Differentialgleichung  $dN/dt = -k_1 N - k_2 N^2$ , noch nicht einmal, wie wir sicherheits halber numerisch überprüften, in einer annehmbaren Näherung.

Die Methanoloxidation benötigt also offensichtlich zwei verschiedene Sorten von reaktiven Zentren, so dass der resultierende Strom durch das Produkt der jeweiligen Populationen bestimmt wird. Angesichts des für Pt-Ru-Elektroden angenommenen bifunktionalen Mechanismus ist ein solcher Ansatz auch nicht zu abwegig.

Wir schreiben also:

$$j(t) = \xi N_I(t) N_{II}(t)$$

Auch hier sind alle zeitunabhängigen Parameter in  $\xi$  zusammengefasst.  $N_I$  bezeichne ferner die dem exponentiellen Abfall unterliegende Population,  $N_{II}$  entsprechend die andere, in zweiter Ordnung abnehmende.

$N_I$  strebt jedoch nicht gegen Null, sondern gegen einen Gleichgewichtswert  $N_I^{eq}$ . Es gilt damit folgende Differentialgleichung:

$$dN_I/dt = -m(N_I - N_I^{eq})$$

Diese wird gelöst durch:

$$N_I(t) = N_I^{eq}(1 + g e^{-m t})$$

Die Konstante  $g$  gibt an, wie weit  $N_I$  nach dem Potentialsprung anteilmäßig vom Gleichgewichtswert  $N_I^{eq}$  entfernt ist.

Für die zweite Population  $N_{II}$ , die das Langzeitverhalten bestimmt, schreiben wir analog zur Formulierung für  $j$  auf Seite 123:

$$N_{II}(t) = N_{II}^* / (1 + k t)$$

Die Multiplikation der Formeln für  $N_I$  und  $N_{II}$  ergibt somit für die Stromdichte:

$$j(t) = \xi N_I^{eq} N_{II}^* (1 + g e^{-m t}) / (1 + k t)$$



Man sollte der Vollständigkeit halber erwähnen, warum in Abbildung 4-6 und Abbildung 4-9 die exponentiellen Komponenten durch *Subtraktion* des reziprok linearen Anteils erhalten wurden: Eigentlich führt dieses Verfahren zu dem Term  $(g(1+kt)^{-1} e^{-mt})$ , also zu keiner reinen Exponentialfunktion. In der halblogarithmischen Darstellung ergibt sich bei dieser Funktion als Abweichung von einer Geraden ein kleiner, nicht konstanter Störterm  $-\log(1+kt)$ , der jedoch nur wenig ins Gewicht fällt, da der exponentielle Anteil selbst sowieso nur für kleine  $t$  interessant ist.

Mit der aufgestellten Formel für die Stromdichte kann nun eine gemessene Stromdichte-Zeit-Kurve vollständig modelliert werden. In Abbildung 4-10 ist die Kurve aus Abbildung 4-9 auf diese Weise recht gut „gefittet“ worden. Man bestimmt hierfür zunächst das Langzeitverhalten, dividiert durch dieses und subtrahiert Eins. Über die Logarithmierung des Ergebnisses erhält man dann die noch fehlenden zwei Parameter für das Kurzzeitverhalten.

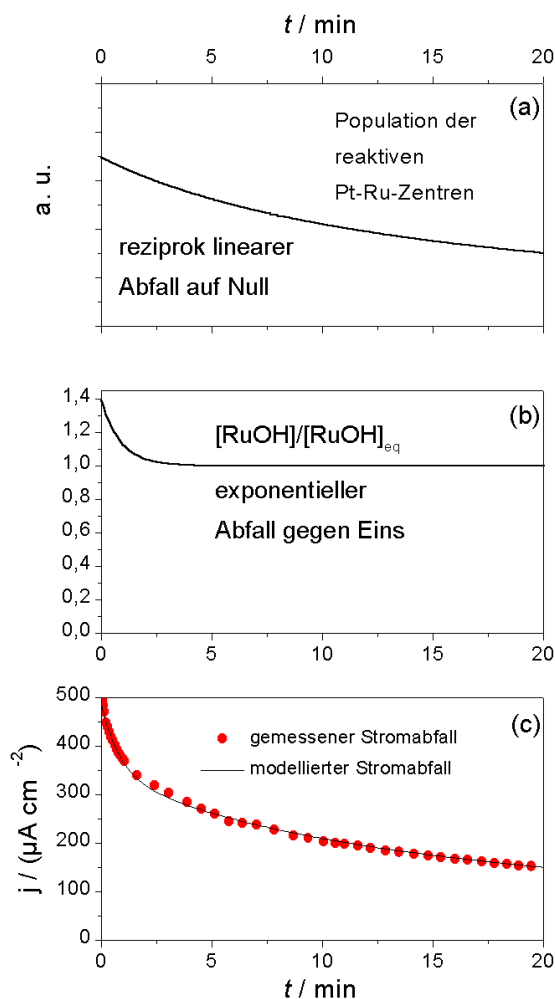
Anschließend soll nun anhand des aufgestellten Modells die „Wellenkurve“ in Abbildung 4-6 aufgeschlüsselt werden. Der exponentielle Anteil des Stromabfalls ist tatsächlich *voll reversibel*. Nach Erreichen des Arbeitspotentials von 500 mV steht immer die gleiche Population  $N_{II}$  der entsprechenden Spezies von reaktiven Zentren zur Verfügung, nämlich  $N_{II}^{eq}(1+g)$ .

Nur spiegelt sich das im Strom nicht voll wieder, da als „Einhüllende“ der *irreversible* reziprok lineare Abfall multiplikativ überlagert ist. Daher ist jede Welle kleiner als die vorhergehende, und auch der gemessene Unterschied zwischen Anfangs- und Endwert innerhalb der 5-Minuten-Intervalle schrumpft von Welle zu Welle. Er beträgt, wenn man näherungsweise den reziprok linearen Anteil innerhalb der 5 Minuten als konstant annimmt:

$$(j_{\text{Anfang}} - j_{\text{Ende}})(t) = (\xi N_I^{eq} N_{II}^*) g / (1+kt)$$

Für  $t$  setzt man einen Mittelwert zwischen Anfang und Ende des jeweiligen Zeitintervalls beim Arbeitspotential ein.

Unser Modell vermag also zumindest vom mathematische Standpunkt her das experimentell gefundene Verhalten der Strom-Zeit-Kurven zu erklären. Thema der folgenden Abschnitte werden nun mögliche Szenarien sein, die mikroskopisch hinter diesem zeitlichen Populationsänderungen stehen könnten, und vor allem natürlich auch, worum genau es sich bei diesen Populationen handelt.



**Abbildung 4-10: Vollständige Modellierung einer Stromdichte-Zeitkurve (c) durch die Multiplikation von einem langsamen Abfall zweiter Ordnung (a) mit einem exponentiellen Abfall auf einen Gleichgewichtswert (b).**

### 4.3.2 Mögliche Ursachen für den reversiblen Stromabfall

#### Potentialabhängige Umbildung der Oxide?

Der anfängliche schnelle, aber dafür reversible Stromabfall kann auf die Bildung bzw. Umbildung von Rutheniumoxiden zurückgehen. Dass sich potentialabhängig etwas an der Sauerstoff- und Oxidbelegung ändert, sieht man ja bereits an den zyklischen Voltamogrammen von Pt-Ru- und auch reinen Ru-Oberflächen im Basiselektrolyten (siehe z.B. Abbildung 4-1) an den verhältnismäßig hohen Strömen im gesamten Potentialbereich. Welche Art von Sauerstoffdonator an dem von uns als geschwindigkeitsbestimmend angenommenen Schritt der Entfernung des Zwischenproduktes CO beteiligt ist, weiß man zur Zeit noch nicht, es gibt nur Vermutungen.

Ex-situ XPS-Studien<sup>[LIU00, CROWN00]</sup> an Pt-Ru-Elektroden belegen das Vorhandensein von RuO<sub>2</sub> und RuO<sub>3</sub>, wobei der jeweilige Anteil vom Potential abhängt, bei dem sich die Probe vorher befand. RuO<sub>2</sub> ist ein wohlbekanntes, stabiles Oxid, über RuO<sub>3</sub> hingegen ist noch nicht viel bekannt. XPS- und Raman-spektroskopische Daten deuten jedoch dessen Existenz auf oxidierten Rutheniumoberflächen an.<sup>[CHAN97]</sup> Die Bindungen in diesen Oxiden, in denen sich Ruthenium in einem hohen Valenzzustand befindet, dürften einen stark kovalenten Charakter haben. Es ist zweifelhaft, ob derartige Verbindungen als Sauerstoffdonatoren für die Entfernung der Zwischenprodukte in Frage kommen.

Die Bildung von adsorbiertem OH und Oxiden an Ruthenium schon bei niedrigen Potentialen unterstreicht jedoch einmal mehr dessen besondere Fähigkeit zur Aufspaltung von Wasser, dem Prozess also, welchem der Sauerstoff für die Oxide entstammt. Wie für Platin-Elektroden oberhalb 450-500 mV angenommen,<sup>[IWA97]</sup> könnte auf Ruthenium schon bei geringeren Potentialen ein anderes sauerstoffhaltiges Adsorbat, nämlich OH vorhanden sein. OH kommt indes sehr wohl als Sauerstoffdonator für die Oxidation organischer Verbindungen in Frage.<sup>[IWA00]</sup>

Auch wenn die Oxide selbst nicht als Reaktionspartner am Geschehen teilnehmen sollten, so spielen sie mit Sicherheit eine Rolle für das Adsorptionsverhalten sowohl der zu entfernenden Zwischenprodukte wie auch des Sauerstoffdonators. Damit können sich die lokalen elektrokatalytischen Eigenschaften im Zuge einer Oxidumbildung durchaus verändern und damit natürlich auch verschlechtern.

Die Bildung von RuO<sub>2</sub> und/oder RuO<sub>3</sub> kann somit in diesem Zusammenhang als Kandidat für die reversible Aktivitätsabnahme nach Erreichen des Arbeitspotentials angesehen werden. Es ist gut möglich, dass die potentialabhängige Belegung für die jeweiligen Oxidtypen sich nicht sofort, sondern in einer exponentiellen Approximation mit endlicher Geschwindigkeit einstellt. Dass es sich bei der Oxidbildung und -umbildung um einen zumindest teilweise reversiblen Prozess handelt, legen sowohl die stationären zyklischen Voltamogramme in Abbildung 4-1 wie auch ex-situ XPS-Untersuchungen an zuvor in einer Zelle bei 50 bzw. 300 mV gehaltenen Elektroden nahe.<sup>[LIU00, CROWN00]</sup>

Wie der mikroskopische Mechanismus der reversiblen Aktivitätsabnahme im Detail aussieht, müssen weitere Experimente zeigen. Als Population N<sub>1</sub> der reaktiven Zentren nehmen wir nun die Zahl derjenigen Rutheniumatome an, die potentiell als Sauerstofflieferanten zur Verfügung stehen, und das sind nach unserem jetzigen Verständnis diejenigen im metallischen Zustand.

Einfacher könnte man schlicht mit der Population des Sauerstoffdonators selbst (z.B. RuOH) argumentieren, die im potentialabhängigen Gleichgewicht mit den inaktiven Oxiden steht, und damit ebenfalls nach Erreichen des Arbeitspotentials einem neuen stationären Wert zustrebt. Auch die Möglichkeit, dass die Oxidationsprozesse selbst ebenfalls an dieser Population zehren, und zu Beginn ein kleiner Überschuss abgebaut wird, sollte man zumindest im Hinterkopf behalten. Damit wäre die Population N<sub>1</sub> nicht ausschließlich eine Funktion des Potentials, sondern zusätzlich auch der Methanoloxidationsrate.

### Langsame Akkumulation von Zwischenprodukten?

Analog zur gerade diskutierten Möglichkeit, dass bei Erreichen des Arbeitspotentials ein Überschuss an Sauerstoffdonatoren im Vergleich zum stationären Wert vorhanden ist, könnte man postulieren, dass die reaktionshemmenden Zwischenprodukte wie z.B. CO in den ersten Minuten einem neuen Gleichgewichtswert zustreben. Auf diese Weise könnten zu Beginn mehr Adsorptionsplätze frei sein als unter stationären Bedingungen und damit entsprechend höhere Oxidationsströme fließen.

Klarheit über die tatsächlichen Vorgänge können hier nur weitere Experimente bringen. Vorrang sollte aber die Aufklärung der langsamen Langzeitdeaktivierung haben, die Thema des folgenden Abschnitts ist.

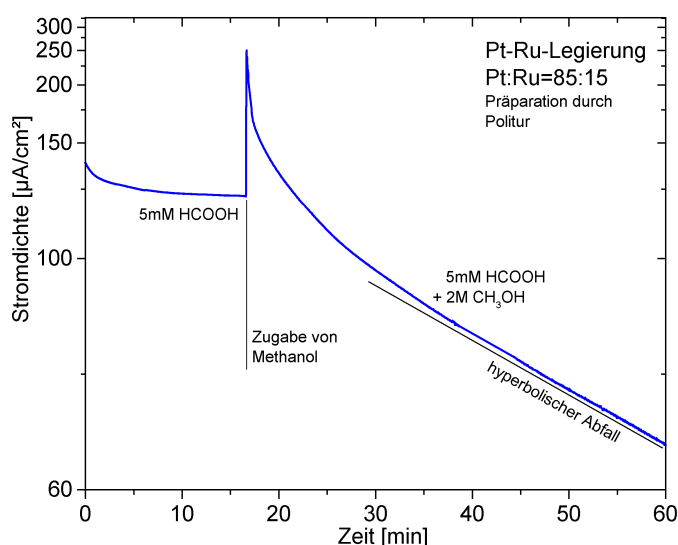
### 4.3.3 Mögliche Ursachen für den irreversiblen Aktivitätsverlust

Weitaus kritischer im Sinne des Einsatzes von Pt-Ru-Elektrokatalysatoren für die Methanoloxidation ist der irreversible Anteil des Aktivitätsverlustes. Dieser führt in den meisten Modellsystemen für längere Zeitspannen zu einem völligen Verschwinden der katalytischen Aktivität, was natürlich im Sinne einer praktischen Anwendung besonders fatal wäre. Denn auch wenn technische Elektroden oder solche mit extrem rauer bis poröser Oberfläche dieser Deaktivierung in potentiostatischen Stromdichte-Zeit-Experimenten nicht zu unterliegen scheinen, so kann man nicht ausschließen, dass die entsprechenden Prozesse nicht auch in geringem Maße stattfinden und einen Beitrag zur schnelleren Alterung der Systeme leisten.

#### Bedeutung der Anwesenheit von Methanol für den Deaktivierungsprozess

Von einigen Autoren wurde die Möglichkeit vorgeschlagen, dass der zeitliche Aktivitätsverlust von Pt-Ru-Elektroden auf eine Akkumulation von Verunreinigungen aus dem Elektrolyten zurückzuführen sei.

Dies allein ist jedoch unwahrscheinlich, wie z.B. das folgende Experiment zeigen kann: Statt Methanol stellt man der Elektrode Ameisensäure als „Brennstoff“ unter sonst identischen Bedingungen zur Verfügung. Man beobachtet ebenfalls eine zeitliche Abnahme der Stromdichte bei 500 mV, jedoch deutlich langsamer als bei Methanol und mit einer anderen Charakteristik. Gibt man nun während des Experimentes Methanol in die Lösung hinzu, so stellt sich sofort die für die Methanoloxidation typische reziprok lineare Abnahme der Aktivität ein (siehe Abbildung 4-11).



**Abbildung 4-11: Stromdichte-Zeit-Kurve bei 500 mV für eine Pt-Ru-Legierung zur Demonstration der Rolle des Methanols für die Deaktivierung. Der erste Teil der Kurve ist in 5mM Ameisensäure aufgezeichnet worden, nachfolgend wird der Lösung Methanol beigegeben (Konzentration danach: 2 M  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Nach einem kurzem Anstieg kreuzt die Stromdichtekurve dann deutlich den extrapolierten Verlauf vor Zugabe des Methanols, und folgt dann wie in reinem Methanol einem reziprok linearen Zeitgesetz. Elektrolyt ist auch in diesem Experiment 0,1 M  $\text{HClO}_4$**

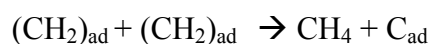
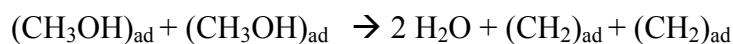
Es liegt damit nahe, den Aktivitätsverlust tatsächlich der Methanoloxydation selbst zuzuschreiben, oder zumindest der Anwesenheit von Methanol bzw. typischen an der Elektrodenoberfläche adsorbierten Fragmenten.

Da wir von dem gesuchten Prozess selbst bisher noch nicht mehr kennen als sein kinetisches Verhalten, sollte dieses auch als Ausgangspunkt für mögliche Modelle dienen. Das Verhalten 2. Ordnung bedeutet, dass 2 reaktive Zentren nötig sind, um die Deaktivierung einen Schritt weiter voranschreiten zu lassen. Wie viele Zentren bei diesem Schritt deaktiviert werden, spielt für die Reaktionsordnung selbst keine Rolle.

Intuitiv liegt es nahe, zunächst Reaktionen zu betrachten, an denen zwei Moleküle beteiligt sind, am besten Zwischenprodukte von der Methanoloxydation. Über derartige Reaktionen gibt es Daten aus Gasphasenexperimenten an Platineinkristallen, die jedoch, wie in Kapitel 2.4 erläutert, nicht ohne weiteres auf die elektrochemische Umgebung übertragen werden können.

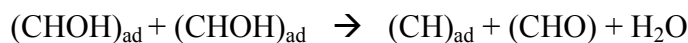
### **Bildung von Kohlenstoff als deaktivierender Prozess?**

Ein erster in unserem Zusammenhang in Frage kommender Mechanismus wurde von Wang und Masel<sup>[WANG91, MAS96]</sup> für die Bildung von atomarem Kohlenstoff auf 1x1-Pt(110) bei der Methanoloxydation im UHV vorgeschlagen:



Atomarer Kohlenstoff auf Platin oder Ruthenium kann unter elektrochemischen Reaktionsbedingungen bei den verwendeten Potentialen durchaus stabil sein und damit inhibierend wirken.

Eine Bildung von atomarem Kohlenstoff aus Methanolfragmenten wäre auch durch folgenden von Bagotzki<sup>[BAG77]</sup> für Platin formulierten Prozess denkbar:



FTIR- und TDS-Studien haben gezeigt, dass ein Teil der fest gebundenen Adsorbate, die bei der Wechselwirkung von Methanol mit Platin entstehen, in der Tat aus derartigen Wasserstoffhaltigen Spezies besteht,<sup>[WILH87, RODR97]</sup> wie sie an den vorgeschlagenen Reaktionen beteiligt sind.

Beide vorgestellten Szenarien beinhalten ein Aufbrechen der C-O-Bindung, was beim Hauptreaktionsweg der Methanoloxydation nicht passiert. Da der gesuchte Deaktivierungsprozess aber recht langsam ist, sollte man auch seltene und energetisch eher benachteiligte Mechanismen mit in Erwägung ziehen, sie sind sogar die wahrscheinlicheren Kandidaten.

Bedenken sollte man aber in jedem Fall den folgenden Aspekt:

Weder auf reinem Platin noch auf reinem Ruthenium ist der reziprok lineare Abfall zu beobachten. In beiden Fällen hat die dort stattfindende Deaktivierung exponentiellen Charakter.\*

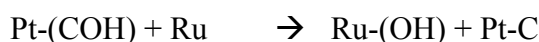
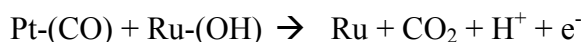
---

\* Die in diesem Kapitel für Pt(111) gezeigte Kurve, welche im betrachteten Zeitintervall kein definiertes Verhalten zeigte, mag hier strukturell bedingt eine Ausnahme machen

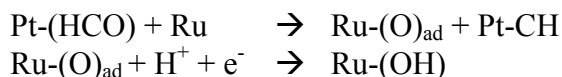
Keines der beiden Szenarien ist hingegen speziell auf Pt-Ru zugeschnitten, obwohl es natürlich z.B. elektronische Gründe geben könnte, weshalb sie nur auf diesem Elektrodentyp auftreten. Es soll an dieser Stelle *spekulativ* noch eine dritte Möglichkeit genannt werden, welche die besonderen Eigenschaften von Ruthenium im Zusammenspiel mit Platin beim bifunktionalen Mechanismus explizit berücksichtigt.

Hier soll angenommen werden, dass Ru-(OH) nicht nur durch Aufspaltung von Wasser gebildet werden könnte, sondern eventuell auch durch Brechen der C-O-Bindung in COH, welches ebenfalls als Zwischenprodukt der Methanoloxidation auftreten kann. Damit würde neben Ru-(OH) auch atomarer Kohlenstoff entstehen, und zwar u.U. auch selektiv an einer Ruthenium-Stufenkante, welche wir als reaktives Zentrum annehmen.

Die Reaktionsgleichungen könnten dann wie folgt aussehen:



Nimmt man statt COH als Zwischenprodukt Formyl an, so würde man statt der zweiten Gleichung schreiben:



Das in allen drei Deaktivierungsszenarien vorkommende Aufbrechen der C-O-Bindung würde im zuletzt vorgeschlagenen Falle durch die besondere Affinität des Rutheniums zu Sauerstoff unterstützt. Außerdem wären hier speziell die als reaktive Zentren geltenden Pt-Ru-Grenzplätze betroffen, mit unmittelbaren Auswirkungen auf den Oxidationsstrom.

Gegen den gerade vorgeschlagenen Mechanismus zumindest in dieser speziellen Form spräche allerdings, dass er prinzipiell auch bei der Oxidation von Ameisensäure auftreten könnte, wo die typische Aktivitätsabnahme in zweiter Ordnung jedoch nicht beobachtet wird.

### Andere Szenarien

Natürlich kommt nicht nur Kohlenstoffbildung als Ursache für die abnehmende Aktivität der Oberfläche in Frage. Noch zwei weitere, grundsätzlich andere Möglichkeiten werden in späteren Kapiteln dieser Arbeit geprüft bzw. diskutiert werden, und man sollte sie vielleicht bereits an dieser Stelle kurz umreißen.

Sauerstoff ist in geringen Mengen an der Oberfläche erwünscht, auf seiner Anwesenheit beruht die Funktion von Pt-Ru-Katalysatoren nach dem Modell des bifunktionalen Mechanismus. Was aber, wenn sich Sauerstoff *unter* der Oberfläche sammelt? Diese Möglichkeit ist keineswegs aus der Luft gegriffen, derartige Phänomene sind in UHV- und Gasphasenexperimenten mehrfach beobachtet worden. Unter der Oberfläche nimmt Sauerstoff nur noch in geringem Maße als Reaktand an den Oberflächenreaktionen teil. Er kann sie aber elektronisch noch beeinflussen: durch seine starke Elektronegativität wird lokal ein Dipolmoment erzeugt, welches ein starkes lokales Absenken der Austrittsarbeit bewirkt. Dies kann ebenfalls eine Deaktivierung im katalytischen Sinne bedeuten.

### **Strukturelle Änderungen als Ursache für den Aktivitätsverlust?**

Auch ohne eine Veränderung der Oberflächenzusammensetzung durch an- oder eingelagerte Substanzen kann es zu einer Abnahme der Aktivität kommen. Die Struktur der Oberfläche, wie wir sie beispielsweise im Ultrahochvakuum durch Ionenbeschuss erzeugen, ist thermodynamisch nicht günstig. Sie wird nur durch die bei geringen Temperaturen fehlenden Ausheilmöglichkeiten stabilisiert.

Auch wurde ja bereits erwähnt, dass die Oberflächenzusammensetzung sich bei thermischer Behandlung hin zu einer stärkeren Anreicherung von Platin verändert. Unter Potentialkontrolle im Elektrolyten kann die Mobilität von Oberflächenatomen durch veränderte Bindungsverhältnisse deutlich erhöht sein, wie eine umfassende Studie von Velasco und Mitarbeitern gezeigt hat <sup>[VEL96, VEL99]</sup>. Die Aktivitätsabnahme könnte somit auch auf einen Ausheilprozess an der Oberfläche zurückgehen, bei dem eventuell für den Reaktionsablauf wichtige strukturelle Merkmale wie z.B. Defekte eliminiert werden. In Kapitel 5.3.10 werden wir diese Möglichkeit im Detail diskutieren, und im Rahmen einer STM-Studie die strukturelle Stabilität einer Pt-Ru-Oberfläche unter den elektrochemischen Reaktionsbedingungen explizit prüfen.

#### 4.4 Zusammenfassung Kapitel 4

In diesem Kapitel wurden die katalytischen Eigenschaften von Platin-Ruthenium-Legierungen für die anodische Methanoloxidation untersucht. Die Oberflächen wurden durch eine Kombination aus thermischer Behandlung und Ionenbeschuss im UHV gereinigt und auf das gleiche Pt/Ru-Verhältnis wie im Probenvolumen gebracht.

Nach einem Transfer in eine elektrochemische Zelle wurden sie durch zyklische Voltametrie charakterisiert, bzw. in einem zweiten Messdurchgang bei identischer Präparation durch Stromdichte-Zeit-Kurven bei 500 mV auf ihre katalytische Aktivität hin geprüft. Der Stromdichtewert nach 20 min diente als Maß für die Aktivität und erlaubte einen Vergleich der Proben untereinander sowie mit Literaturdaten. Wie in Abbildung 4-3 zu erkennen, gibt es ein breites Maximum für die Aktivität zwischen 10 % und 35 % Ruthenium an der Oberfläche. Die neu gemessenen Werte passen gut zu den der Literatur entnommenen Daten, jedoch hat die weitere stöchiometrische Optimierung der Oberfläche zu keinen signifikanten Aktivitätssteigerungen mehr geführt.

Die zur Klassifizierung der Proben verwendeten Stromdichte-Zeit-Kurven konnten erstmals mathematisch modelliert werden. Es zeigt sich, dass es in den ersten Minuten nach dem Erreichen des Arbeitspotential zur Einstellung eines stationären Zustands kommt, welcher vermutlich die Population des reaktiven Sauerstoffdonators oder auch der reaktionshemmenden Zwischenprodukte (CO) betrifft.

Auf größeren Zeitskalen oberhalb von 10 Minuten dominiert dann ein langsamer, reziprok linearer Stromabfall. Dies erkennt man, wenn man wie in Abbildung 4-7 statt des Stromes dessen Kehrwert als Funktion der Zeit aufträgt. Im Gegensatz zum anfänglich überlagerten exponentiellen Abfall auf einen Gleichgewichtswert ist dieser langsame Stromabfall unter normalen Betriebsbedingungen (Potential < 1000 mV) irreversibel.

Die mathematische Form des Langzeitverhaltens lässt einen vergiftenden Prozess vermuten, der in zweiter Ordnung abläuft. Damit ist gemeint, dass die Population der reaktiven Zentren bzw. der noch effektiv verfügbare Anteil der Oberfläche proportional zu ihrem/seinem eigenen Quadrat mit der Zeit abfällt. Über die genauere Natur dieses Prozesses lässt sich allein anhand der vorliegenden Daten noch wenig sagen.

Klar ist, dass die Anwesenheit von Methanol eine wesentliche Rolle spielt, auch wenn es sich bei dem Vergiftungsprozess nicht zwingend um eine Belegung mit Methanolfragmenten handeln muss. Die zentrale Rolle des Methanols zeigt sich, wenn man als Brennstoff Ameisensäure verwendet, und dann Methanol hinzu gibt (Abbildung 4-11). Während der Abfall bei Ameisensäure sehr flach verläuft, zwingt Methanol dem System den reziprok linearen Aktivitätsabfall auf, der dann sehr schnell zu einer Verschlechterung des Gesamtstroms führt.

Wir schlagen als ein mögliches Szenario für den Vergiftungsprozess die Bildung von elementarem Kohlenstoff aus zwei benachbarten Kohlenwasserstoffen vor, die bei der Methanoloxidation prinzipiell entstehen können. Alternativ könnte es einen zweistufigen Prozess an einem Pt-Ru-Grenzplatz geben, bei welchem zuerst ein Rutheniumatom sein sauerstoffhaltiges Adsorbat abgibt, und dieses durch Aufspaltung einer C-O-Bindung, beispielsweise in COH, wieder ersetzt wird. Zurück bliebe auch in diesem Falle Kohlenstoff, der selektiv das reaktive Zentrum Pt-Ru deaktivieren würde. Versuche, Kohlenstoff mittels AES nachzuweisen, führten jedoch bisher zu keinen signifikanten Resultaten, was aber z.T. an experimentellen Schwierigkeiten liegen kann, die im folgenden Kapitel kurz zur Sprache kommen.

Geht man andererseits davon aus, dass die Deaktivierung nicht von vergiftenden Adsorbaten herrührt, so sollte man prüfen, ob es vielleicht zu einer Abnahme der reaktiven Zentren durch Ausheilprozesse an der Oberfläche kommt. Hier sei daher schon auf die vor dem Hintergrund dieser Fragestellung durchgeführte STM-Studie in Kapitel 5.3.10 hingewiesen.

## 5 Ru auf Pt(111) als Modellkatalysator

### 5.1 Einleitung

#### 5.1.1 Vorteile einkristalliner Modellelektroden

##### Motivation

Im vorigen Kapitel wurden ausgiebig die elektrochemischen Eigenschaften von wohldefinierten Pt-Ru-Legierungen beschrieben. Es wurde, wie erwartet, ein Zusammenhang zwischen Oberflächenzusammensetzung und Aktivität festgestellt, jedoch zeigte sich, dass in einem gewissen Bereich der Ru-Oberflächenkonzentration zwischen 15 % und 30 % die katalytische Aktivität hoch ist und nur geringfügigen Schwankungen unterliegt. Gleichzeitig war bei allen Proben eine langfristige, irreversible Deaktivierung zu beobachten, der kinetisch ein Prozess zweiter Ordnung zugrunde zu liegen schien. Über die genauen Prozesse auf atomarer Skala sowohl bei dieser beobachteten Deaktivierung als auch bei der Methanoxidation selbst konnten diese Daten allein jedoch noch nicht hinreichend Aufschluss geben.

Um das Verständnis der Vorgänge zu erweitern, erschien es daher sinnvoll, außer der Zusammensetzung auch die Struktur der Oberflächen gezielt zu verändern. Damit können dann bestimmte lokale Pt-Ru-Konstellationen gezielt erzeugt und auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht werden.

##### Abbildbarkeit mit Rastersondenverfahren

Für derartige Messreihen ist aber natürlich an erster Stelle die Möglichkeit einer Abbildung der Oberflächengeometrie bis hinunter zur nm-Skala notwendig. Geeignet sind hierfür ausschließlich Rastersondentechniken, speziell das Rastertunnelmikroskop. Wie in Kapitel 3.5.1 bereits beschrieben, taugt dieses Instrument jedoch nicht zur Analyse von rauen oder ungleichmäßigen Oberflächen, ein gewisses Maß an Ordnung ist zur korrekten Beurteilung der Oberflächenmorphologie auf nm- bis Å-Skala unabdingbar.

Außerdem kann natürlich auf diesen Skalen nicht die gesamte Probe in ihrer Struktur erfasst werden, weshalb letztere aufgrund einer statistisch hinreichenden Zahl stichprobenartiger Bilder erfassbar sein sollte. Daher bieten sich zur Untersuchung struktureller Einflüsse auf die elektrokatalytische Aktivität am ehesten niedrig indizierte Einkristallflächen an. Deren Struktur kann dann ggf. modifiziert werden, so z.B. durch Ionenbeschuss zur Erhöhung der Defektdichte<sup>[MICH911, MICH912, MICH913, SCHER97]</sup> oder auch durch Aufdampfen von zusätzlichem Material.<sup>[BOTT92, MICH93, HOH96, JACOB96, BART96, KALFF98, KALFF99, BUSSE00]</sup>

Damit lassen sich die katalytischen Effekte höherer Stufendichten und damit entsprechend schmalere Terrassen untersuchen, auch wenn die entsprechenden höher indizierten Kristallflächen (oder solche mit gewollter Fehlorientierung) nicht zur Verfügung stehen.

##### Aufdampfen von Fremdmaterial zur Modellierung bimetallischer Elektroden

Im speziellen Fall der Untersuchung bimetallischer Katalysatoren kann dann außerdem ein weiteres, fremdes Material auf die Oberfläche gebracht werden,<sup>[PÖTSCH90, HWANG91, XIA93, BOR94, BITT96, GLEICH97, SCHER97, MONG98]</sup> wie in unserem Fall das Ruthenium.<sup>[FRIED95, LEIVA97, CHRZ97, CHRZ981, CHRZ982, JOHN99, FRIED99, ROSS98, RODR99, CROWN00, IWA00]</sup>

Dies wird sich im Allgemeinen in Form von Inseln und Clustern auf der Oberfläche verteilen, bei entsprechender Behandlung lässt es sich aber auch in die Oberfläche einbauen und so das Verhalten 'echter' Legierungen untersuchen<sup>[CRAMM97, GLEICH97, SCHER97, MONG98]</sup>.



## 5.1.2 Bekannte Eigenschaften einkristalliner Elektroden

### Reines Platin und reines Ruthenium

Für reines Platin existiert bereits eine Fülle von Datenmaterial über die katalytischen Eigenschaften der Grundflächen (111),<sup>[MART72, PARK89, VILLE94, XIA96, STUVE95, MAS96, OGA97, MORI97, SHIN97, ZAS97, CHRZ982, LAND98, JARVI98, SRIRA99, ENDO99]</sup> (100),<sup>[LAUT94, MAS96, JARVI98]</sup> und (110).<sup>[WANG90, VILLE94, MAS96]</sup> Auch der Einfluss der Stufendichte auf die Aktivität sowohl in Gas- als auch in Flüssigphase sind eingehend untersucht worden.<sup>[HOPS77, GIBS90, WANG90, MATS93, WAT93, CONG96, MAS96, MATS97, CAO99]</sup> Eine ganze Reihe von Messdaten liegt ebenfalls für einkristallines Ruthenium vor, speziell für die Fläche Ru(0001). Hier wurden die Adsorption von CO<sup>[PEEB82, SASA97, BOLL00]</sup> und O sowie deren Koadsorption und damit verbundene Oberflächenphasen eingehend untersucht.<sup>[PED91]</sup> Dabei wurden vorwiegend schwingungsspektroskopische Verfahren im UHV<sup>[SCHIFF97]</sup> sowie Thermodesorptionsspektroskopie verwendet.<sup>[FEUL80, PED91, SCHER97, MONG98]</sup> In einer neuen Studie wurden ferner die von CO auf Ru(0001) in elektrochemischer Umgebung gebildeten Oberflächenphasen mit in-situ-STM und -FTIR studiert.<sup>[IKEM00]</sup>

Einige wichtige Gasphasenuntersuchungen sollen hier kurz geschildert werden, da sie, trotz gewisser Unterschiede, auch als Modellsysteme zum besseren Verständnis der elektrochemischen Reaktionen dienen können. Einige prinzipielle Mechanismen der Wechselwirkung von Adsorbaten mit den verschiedenen zusammengesetzten und strukturierten Oberflächen sind in beiden Umgebungen gültig.

In unserem Zusammenhang interessant ist z.B. die Oxidation von adsorbiertem CO durch koadsorbierten Sauerstoff an einkristallinen Platinoberflächen. Hier gibt es eine ganze Reihe von Arbeiten, welche den Einfluss von Defekten, speziell von Stufen, auf die Adsorptionseigenschaften und Reaktionsraten untersuchen.<sup>[MATS93, MATS97, CAO99]</sup> Unter anderem wurde ein zylindrischer Pt(111)-Kristall verwendet, dessen gekrümmte Oberfläche ein kontinuierliches Spektrum von Orientierungen aufweist. Durch Rotation kann damit die den zugeführten Reaktanden zugewandte Fläche in ihrer Stufendichte quasi stufenlos durchgestimmt werden.<sup>[HOPS77, WAND91]</sup> Es zeigte sich, dass die Oberflächenbedeckung mit Sauerstoff in einem CO/O<sub>2</sub>-Gasgemisch (O<sub>2</sub> : CO = 120 bzw. 20) bei 550 K von einem Startwert für den nahezu stufenfreien Fall linear mit der Stufendichte wächst, und zwar unabhängig von der Stufenorientierung (also der lokalen Geometrie der Stufe). Damit ist klar, dass es eine bevorzugte Adsorption des Sauerstoffs an den Stufenkanten gibt. Vergleicht man jedoch die Reaktionsraten von CO mit dem koadsorbierten Sauerstoff, so schneidet (bei gleicher Sauerstoffgesamtbedeckung) eine stark gestufte Oberfläche deutlich schlechter ab als eine glatte. Da bei der gestuften Oberfläche der Sauerstoff bis zu einer gewissen Bedeckung im wesentlichen die Stufenkanten bevölkert, muss man daraus schließen, dass er an dieser Stelle für eine Reaktion mit CO etwas zu fest gebunden ist. Festzuhalten bleibt also, dass in Gasphase *glatte* Pt(111)-Flächen *besser* für die CO-Oxidation geeignet sind als *gestufte*, bzw. dass in diesem Falle Stufen eher hinderlich als förderlich sind. Es wird sich in diesem Kapitel zeigen, dass für den Fall rutheniummodifizierter Platinflächen das Gegenteil gilt.

### Bimetallische Oberflächen

Modelle bimetallischer Katalysatoren sind für das System Pt-Ru ebenfalls schon von einigen Gruppen präpariert und untersucht worden. Auf Ru(0001) aufgedampftes Pt wurde auf sein Wachstumsverhalten bei verschiedenen Temperaturen hin unter die Lupe genommen, außerdem wurden durch thermische Behandlung Oberflächenlegierungen gebildet.<sup>[SCHER97, MONG98]</sup> Im Hinblick auf die katalytischen Eigenschaften solcher Oberflächen testete man auch hier unter UHV-Bedingungen die Adsorption von CO und Sauerstoff einzeln sowie nebeneinander.

Es zeigt sich, dass sowohl Pt-Ru(0001)-Oberflächenlegierungen als auch Pt-bedeckte Ru(0001)-Flächen deutliche elektronische Unterschiede im Vergleich zu Ru(0001) und Pt(111) aufweisen. Diese kommen größtenteils durch die komprimierende Verspannung des pseudomorphen Platinfilms auf dem Rutheniumsubstrats zustande, welche zu einer Absenkung des d-Bands führt. Letztere manifestiert sich experimentell (Thermische Desorptionsspektroskopie) in zwei Phänomenen:

Erstens hat CO auf Pt-modifizierten Ru(0001)-Flächen eine um etwa 0,25 eV niedrigere Bindungsenergie zum Substrat, die Temperatur der einsetzenden Desorption sinkt auf 250 K bei Ru(0001)-Pt-Oberflächenlegierungen und sogar auf 230 K für eine mit Pt-Inseln bedeckten Ru(0001)-Fläche.

Zweitens wird auch die Abreaktion von CO mit koadsorbiertem Sauerstoff zu CO<sub>2</sub> erleichtert. Auf der Oberflächenlegierung wird die Desorption von gebildetem CO<sub>2</sub> bereits bei 280 K beobachtet, im Vergleich zu 330 K bei reinem Pt(111). Reines Ru(0001) verhält sich bei dieser Reaktion bei geringen Sauerstoffbedeckungen sogar inert, und die Autoren führen die durch Pt gewonnene katalytische Aktivierung auf eine Verringerung der mittleren Bindungsenergie von adsorbiertem Sauerstoff zurück.\*

Leider lassen sich die in der geschilderten Arbeit für UHV-Bedingungen gewonnenen Erkenntnisse nicht ohne weiteres auf elektrochemische Systeme übertragen. Ein entscheidender Unterschied ist, dass bei den elektrochemisch interessanten Reaktionsabläufen der Sauerstoff durch Wasseraufspaltung gewonnen werden muss, so dass die Situation des Wettbewerbs um Adsorptionsplätze zwischen CO und O nicht die gleiche ist wie in den Gasphasenexperimenten, in denen molekularer Sauerstoff zur Verfügung gestellt wird.

### **Elektrokatalytische Daten zu rutheniumbelegtem Pt(111)**

Die katalytischen Eigenschaften bei den tatsächlichen Elektrooxidationsprozessen (CO und Methanol) wurden hingegen für auf Pt-Einkristalle aufgebrachtes Ru schon eingehend erforscht.<sup>[FRIED95, LEIVA97, CHRZ97, JOHN99, CHRZ981, CHRZ982, FRIED99, ROSS98, HERR99, CROWN00, IWA00]</sup>

Sowohl bei Raumtemperatur<sup>[CHRZ981]</sup> als auch bei 65°C<sup>[TREM99]</sup> nimmt die katalytische Aktivität der rutheniummodifizierten Pt-Einkristallflächen in der Reihenfolge (100), (110) und (111) zu, die jeweils optimalen Bedeckungsgrade wurden mit 30%, 15% und 20% Ru für die jeweiligen Flächen angegeben.<sup>[TREM99]</sup>

1-2 nm große Ru-Inseln auf Pt(111) zeigten bei passender Bedeckung die höchste katalytische Aktivität, bestimmt anhand von Stromdichte-Zeit-Kurven (vgl. Kapitel 3.3.5 und 4.2.2). Das Ruthenium wurde durch reduktive Abscheidung aus Ru-haltiger Lösung auf die Oberfläche gebracht, Details hierzu sind im Abschnitt 3.6.4 bereits beschrieben worden.

### **Bekannte morphologische Details**

Mit dem Tunnelmikroskop untersuchte man solche Oberflächen dann im Hinblick auf ihre Morphologie und Ru-Verteilung sowie Ru-Clustergröße.<sup>[HERR99]</sup> Zum Teil wurde auf die Oberfläche vor der STM-Analyse Jod aufgebracht, als Schutz vor Kontaminationen aus der Luft (siehe Kapitel 3.6.2). Damit war es dann nicht möglich, genau diese Oberflächen nach der STM-Abbildung elektrochemisch zu charakterisieren, da das Jod nicht ohne weiteres wieder zu entfernen ist. Eine STM-Untersuchung *nach* der elektrochemischen Analyse ist hingegen äußerst schwierig, da das Bild durch eine Vielzahl von Adsorbaten verfälscht sein kann, wie weiter unten noch deutlich werden wird.

Schon aus diesen Gründen erschien es sinnvoll, das System Pt(111)-Ru mit einem UHV-STM genauer zu untersuchen, unter Verwendung der auch im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Transfertechniken zwischen elektrochemischer Zelle und UHV.

---

\* Eine solche lässt sich auch bei reinem Ru(0001) durch ein Überangebot von Sauerstoff bei gesteigerten Arbeitsdrücken erreichen, welches zu einer höheren Bedeckung und damit aufgrund von O-O-Repulsion zu einer verminderten Adsorptionsenergie führt.

### 5.1.3 Neue Fragestellungen

In den bisherigen Arbeiten zu Pt-Ru-Elektrokatalysatoren war die zentrale Fragestellung stets die nach der für die katalytischen Eigenschaften günstigsten Ru-Konzentration an der Oberfläche bei jeweils vorgegebener Substratgeometrie. Gezielte Veränderungen der Ru-Verteilung an der Oberfläche und der geometrischen Position der Ru-Atome sind bei den eben geschilderten Präparationsmethoden allerdings nicht möglich, da beides durch das gewählte Abscheideverfahren vorbestimmt ist.

Zur Klärung struktureller Aspekte wären solche Variationen aber mehr als wünschenswert, da nicht zu erwarten ist, dass die Grundsymmetrie des Substrats der einzige strukturelle Aspekt im Hinblick auf die Aktivität darstellt.

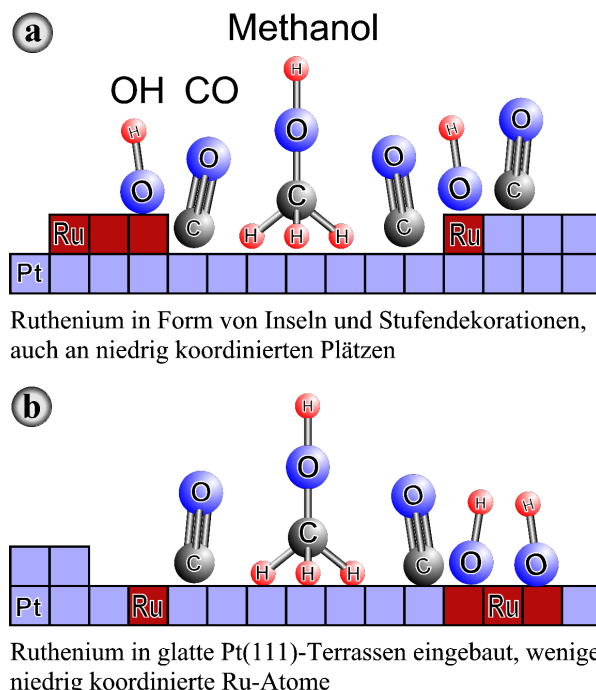
Auch eventuelle strukturelle Veränderungen durch die katalysierten Reaktionen selbst dürfen nicht ausgeschlossen werden, immerhin dienen die Oberflächenatome ja den adsorbierten Reaktanden als Bindungspartner, und könnten dabei gleichzeitig aufgrund geschwächer Bindungen zum Substrat Platzwechsel vollziehen. [ALON90, DON92, STUM96, VEL96, VEL98, VEL99]

Es stellt sich also zunächst die Frage, wie die geometrische Situation an der Pt-Ru-Grenze zu sein hat, um eine möglichst effektive Oxidation der akkumulierenden Zwischenprodukte zu gewährleisten. Ist es günstig, eine Einkristalloberfläche zu haben, in der ein bestimmter Prozentsatz der Atome durch das andere Element ersetzt wurde? Oder sind eher solche Flächen besser, auf denen das Ruthenium z.B. in Form von Clustern, Inseln oder Stufendekorationen auch in niedrig koordinierten atomaren Konstellationen vorliegt?

Die beiden Möglichkeiten werden schematisch in Abbildung 5-1 in vereinfachter Form gegenübergestellt, in Analogie zu den am Beginn der Arbeit gezeigten schematischen Modellen für die Methanoloxidation. Es wird repräsentativ die CO-Oxidation als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen, wohl wissend, dass es auch andere bedeutender Zwischenprodukte geben kann.

Beide Arten von Oberflächen wurden, wie bereits erwähnt, von einer anderen Arbeitsgruppe durch Platinbelegungen auf Ru(0001)-Substraten präpariert, jedoch beschränken sich die Daten zur katalytischen Aktivität (siehe Seite 136) auf Gasphasenreaktionen. [SCHER97, MONG98]

Mit Pt-Einkristallflächen als Substrat wurden hingegen bisher lediglich Oberflächen mit Ruthenium in Form von adsorbierten Inseln und Clustern hergestellt, dies durch reduktive Abscheidung aus  $\text{RuCl}_3$ -haltiger Lösung. [FRIED95, CHRZ97, CHRZ981, CHRZ982, FRIED99, RODR99, TREM99, IWA00] Zwar liegen hier auch STM-Daten und elektrokatalytische Charakterisierungen zu den jeweiligen Oberflächen vor, jedoch ist, wie erwähnt eine gezielte Variation der Struktur nur beschränkt realisierbar.



**Abbildung 5-1:**

**(a) Schematische Situation bei der Methanoloxidation in der Umgebung von Ru-Inseln auf Pt(111). Methanol wird an Pt adsorbiert, an den benachbarten Ru-Atomen wird CO durch dort adsorbiertes OH oxidiert.**

**(b) Die gleiche Situation, jedoch ist das Ruthenium in glatte Pt-Flächen eingebaut.**

Eine gezielte Variation der Oberflächenstruktur ist hingegen in UHV-Umgebung recht gut möglich, und die Wirkungsweise der anwendbaren Techniken sowie der Einfluss verschiedener einstellbarer Parameter auf die resultierenden Strukturen sind aus Arbeiten zu Kristallwachstum und Oberflächendynamik weitgehend bekannt.

Es wurde daher eine vorhandene UHV-STM-Anlage um eine Möglichkeit zur elektrochemischen Charakterisierung der jeweils präparierten und wohldefinierten Modellelektroden erweitert, die technischen Details hierzu wurden bereits in Kapitel 3.10 diskutiert.

Als Testsystem für die Funktionstüchtigkeit der dort vorgestellten Miniaturzelle und der Sauberkeit des Transferweges wurde zunächst elektrochemisch auf Pt(111) abgeschiedenes Ruthenium im UHV auf seine Struktur hin untersucht, was Gegenstand des folgenden Kapitels sein wird. Ferner werden dann in Kapitel 5.3 UHV-präparierte Pt(111)-Ru-Flächen verschiedener Morphologie vorgestellt, einschließlich ihrer katalytischen Aktivität für die Methanoxidation.

Außerdem sollte besonderes Augenmerk auf dem in vorangegangenen Kapiteln geschilderten und diskutierten zeitlichen Aktivitätsverlust während der Methanoxidation liegen. Hier kann sowohl die geometrische Situation des Rutheniums wie auch die des Substrates selbst eine Rolle spielen. Die Größe der Terrassen sollte ebenfalls variiert werden, da diese u. U. bei diffusionsbestimmten Vorgängen mit eingeht.

## **5.2 Elektrochemisch auf Pt(111) abgeschiedenes Ruthenium**

### **5.2.1 Vorbemerkung**

In diesem Kapitel sollen nicht alle Ergebnisse im Detail erläutert werden, die von der Arbeitsgruppe am System Pt(111)-Ru zusammengetragen wurden. Hier kamen in erster Linie klassische Verfahren der Oberflächenanalyse mittels zyklischer Voltametrie zur Anwendung, die nach einer Eichung mit AES eine recht genaue Bestimmung der Oberflächenbedeckung mit Ruthenium erlauben.<sup>[CHRZ981, IWA00]</sup>

Es soll lediglich stichprobenartig die prinzipielle Morphologie einer solchen Oberfläche anhand einer STM-Aufnahme vorgestellt werden, vor allem um die Aussagekraft der von einer anderen Arbeitsgruppe für verschiedene Ru-Bedeckungsgrade aufgezeichneten STM-Bilder zu überprüfen: In der betreffenden Messreihe wurde die Oberfläche zum Schutz vor Kontaminationen vor den STM-Aufnahmen mit Jod bedeckt,<sup>[HERR99]</sup> und man sollte klären, ob hierdurch die abzubildende Morphologie verändert wurde.

Außerdem lässt sich in diesem Zusammenhang schön die Notwendigkeit des Reduktionsschrittes für die Stabilität von Ru-Clustern sowie deren katalytische Aktivität demonstrieren. Die Ergebnisse zur Aktivität bei der Methanoxidation in Abhängigkeit von der Ru-Bedeckung<sup>[IWA00]</sup> werden der Vollständigkeit halber natürlich ebenfalls kurz vorgestellt.

### **5.2.2 Kristallpräparation**

In den Kapiteln 3.3.8 und 3.5 wurden die verschiedenen Möglichkeiten zur Reinigung und Präparation von Einkristalloberflächen bereits eingehend dargelegt. In unserem Fall sollte eine Pt(111)-Fläche mit Hilfe der an die UHV-Anlage gekoppelten Miniaturzelle (siehe Kapitel 3.10) mit Ruthenium belegt und nachfolgend mit AES und STM auf Zusammensetzung und Struktur hin untersucht werden. Es bietet sich daher an, die notwendige Präparation der sauberen Pt(111)-Fläche vor der Ru-Adsorption ebenfalls schon im UHV vorzunehmen, da sich dort die Sauberkeit des Ausgangssubstrats natürlich auch am besten verifizieren lässt.

Es wurde, wie in Kapitel 3.3.8 beschrieben, eine Kombination aus Ionenbeschuss, Ausheilen bei moderaten Temperaturen (1000 K) und Tempern in  $10^{-6}$  mbar Sauerstoff bei 800 K gewählt. Die Sauberkeit der Oberfläche wurde mit AES getestet, besonderes Augenmerk lag wie immer auf den Peaks von Kohlenstoff und Schwefel.

Bei längeren AES-Aufzeichnungen bildete sich langsam ein schwaches Kohlenstoffsignal heraus, das vermutlich mit einer elektroneninduzierten Desorption von CO in der Elektronenkanone oder auch den Kammerwänden zusammenhängt. Ein solcher Effekt ist bereits von Michely<sup>[MICH910]</sup> beschrieben worden. Hinzu kommt als weiterer Nebeneffekt des Elektronenstrahls die Bildung von nicht desorbierendem Kohlenstoff durch elektroneninduzierte Dissoziation von CO.<sup>[MART72, BIBE79]</sup>

Es wurde daher nach der jeweiligen Auger-Untersuchung die Probe noch einmal kurz in  $10^{-6}$  mbar Sauerstoff auf 800 K gebracht, um eventuelle Verunreinigungen endgültig zu entfernen, und dann keine weitere AES-Messung durchgeführt.

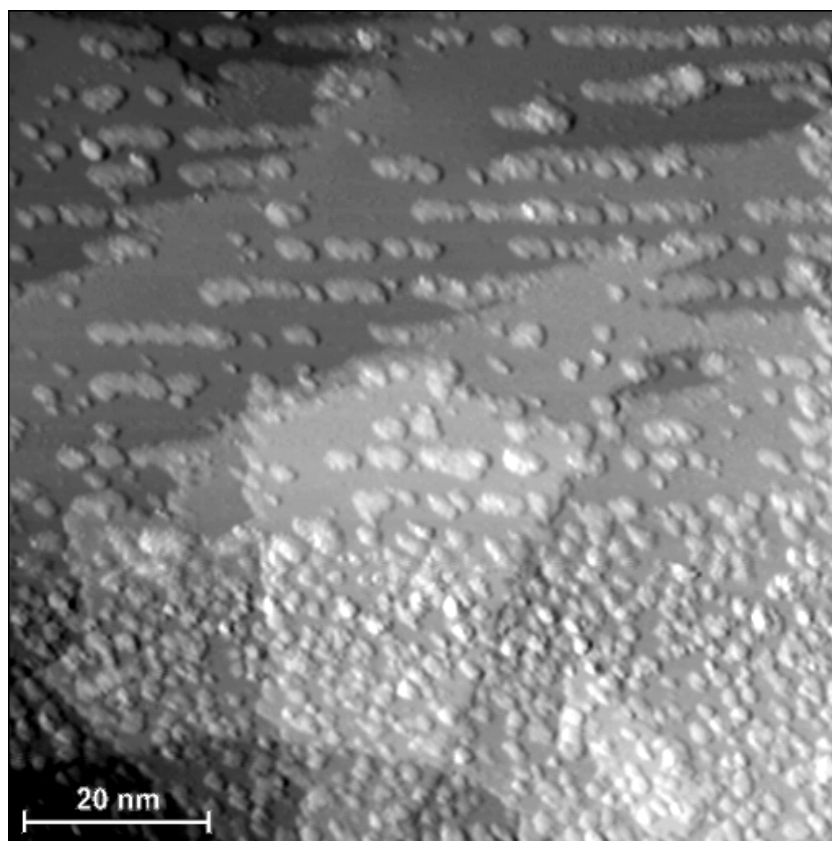
### **5.2.3 Stromlose elektrochemische Rutheniumabscheidung in der Schleusenkammer**

Nach der Präparation und Kurzanalyse der Pt(111)-Oberfläche wurde die Probe in die Schleuse gebracht. Nach deren Belüftung mit Argon wurde die Miniatur-Flusszelle unter die Probe gebracht. Ein wenig  $\text{RuCl}_3$ -Lösung ( $10^{-5}\text{M Ru}^+$ ) wurde zunächst durch das System gespült und sodann die Probe mit einem Tropfen davon benetzt. Ein dauerhafter Meniskus wurde in diesem Fall nicht hergestellt. Die Flusszelle wurde mit viel reinem Wasser gespült und nachfolgend die  $\text{RuCl}_3$ -Lösung ebenfalls mit Wasser wieder von der Probe abgespült. Es ergab sich somit eine Depositionszeit von grob einer Minute. Der verbleibende Wasserrest wurde abschließend so weit wie möglich mit Hilfe der Flusszelle abgesaugt. Den Rest erledigte der Abpumpvorgang, wie in Kapitel 3.10.11 beschrieben. Durch das so erzielte Trocknen werden weniger flüchtige Bestandteile an der Oberfläche angereichert, so vor allem auch Reste von  $\text{Ru}^{3+}$  und  $\text{Cl}^-$ . Denn obwohl reines Wasser zum Spülen verwendet wurde, nahm dieses doch den gleichen Weg wie zuvor die  $\text{RuCl}_3$ -Lösung, so dass noch mit Spuren davon in dem an der Probe verbleibenden Tropfen bzw. Wasserfilm zu rechnen ist. Für das Experiment bedeutet das jedoch lediglich, dass bei dieser Präparation mehr Ruthenium auf die Oberfläche gelangt sein dürfte, als bei einer entsprechenden Vorgehensweise mit nachfolgender elektrochemischer Behandlung, in der sich das verbleibende  $\text{RuCl}_3$  im jeweiligen Elektrolyten verteilt statt durch das Abpumpen des Wassers auf der Oberfläche „kondensiert“ zu werden.

### **5.2.4 Analyse von spontan abgeschiedenem Ru auf Pt(111) mit AES und STM**

Es ist zu beachten, dass das Ruthenium im durchgeführten Experiment immer noch in der oxidierten Form vorliegt, einen Reduktionsschritt unter Potentialkontrolle oder ein Spülen mit  $\text{H}_2$ <sup>[IWA00]</sup> hat es ja nicht gegeben. Daher war es bei den STM-Aufnahmen auch nicht leicht, Werte für Tunnelspannung und -strom zu finden, bei denen das Ruthenium sich abbilden lässt, ohne dabei gleichzeitig von der Tunnelspitze verschoben zu werden. In Abbildung 5-2 ist das Problem gut zu beobachten: Im unteren Bilddrittel sieht man die kleinen, zufällig verteilten Rutheniumcluster, wie sie nach der Abscheidung auf der Oberfläche vorhanden sind, und die hier tatsächlich lediglich abgebildet wurden.

In den oberen 2/3 des Bildes wurde hingegen das STM für einen Bilddurchlauf mit einem höheren Tunnelstrom betrieben. Während dieses Durchganges waren keine verwertbaren Bildinformationen zu erhalten, jedoch zeigte sich nach dem Einstellen anderer, wechselwirkungsfreier Tunnelparameter, dass hier die Tunnelspitze offenbar die Rutheniumcluster ‘aufgeräumt’ hat, was zur Bildung der langgezogenen Inseln führte. Die Wechselwirkung von Rutheniumclustern im oxidierten Zustand mit der Tunnelspitze ist in der Literatur bereits erwähnt worden,<sup>[HERR99]</sup> jedoch existierte hierzu bislang kein Bildmaterial.

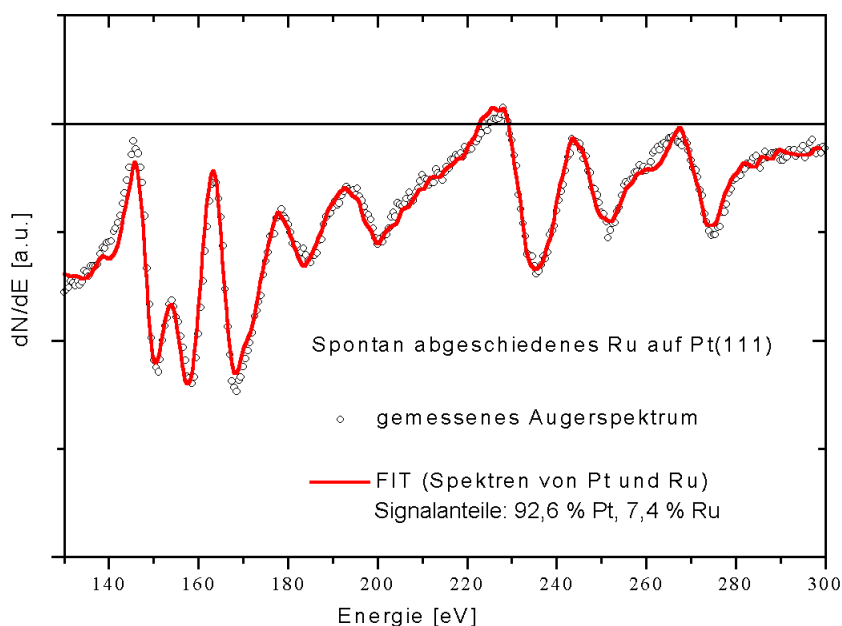


**Abbildung 5-2:** UHV-STM-Abbildung einer mit elektrochemisch spontan abgeschiedenem Ruthenium bedeckten Pt(111)-Fläche. In den oberen 2/3 des Bildes wurde zuvor mit höherer Tunnelspannung gearbeitet, dort wurden auf diese Weise die Rutheniumcluster zu länglichen Inseln zusammengezogen. Im unteren Drittel des Bildes erkennt man gut die 1-2 nm-großen „unberührten“ Rutheniumcluster, welche mit einer mittleren Inseldichte von  $1,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  verteilt sind. Im oberen Viertel der Aufnahme sind ferner bei genauerem Hinsehen zwei benachbarte gegenläufige Schraubenversetzungen zu erkennen.

Durch gezielte ortsabhängige Variation der Tunnelparameter könnte dieser Effekt zur gezielten Strukturierung von Pt-Ru-Oberflächen genutzt werden. Ob sich damit dann jedoch tatsächlich im Rahmen katalytischer Fragestellungen besonders interessante Modelloberflächen herstellen ließen, ist fraglich (siehe auch Diskussion in Abschnitt 5.3). Auf die Möglichkeit sei dennoch an dieser Stelle ausdrücklich hingewiesen.

Die AES-Analyse der Probe ergab im Energiebereich zwischen 100 und 300 eV ein Spektrum, welches sich als gewichtete Superposition aus den Spektren von Pt und Ru zusammensetzen ließ (siehe Abbildung 5-3)\*. Signifikante Verunreinigungen mit Kohlenstoff oder Schwefel, oder gar Kohlenstoff als dominierendes Adsorbat sind somit nicht zu erwarten. Allerdings sei darauf hingewiesen, dass sich geringe Mengen dieses Elements im Auger-Spektrum leicht hinter einem hinreichend großen Ru-Signal verstecken können, bzw. in dessen Rauschen untergehen.

Es sei bemerkt, dass die angegebenen Koeffizienten, mit denen die Spektren von reinem Platin und reinem Ruthenium zu multiplizieren sind, um den gezeigten Fit zu erhalten, nicht mit der Zusammensetzung der Oberfläche gleichzusetzen sind, da die dem Platin zugeordneten Augerelektronen zum großen Teil aus tieferen Lagen stammen.



**Abbildung 5-3: Augerspektrum der Rutheniumbelegten Pt(111)-Fläche (siehe Abbildung 5-2). Wie man erkennt, lässt sich das Spektrum als Superposition der Spektren von reinem Platin und reinem Ruthenium gut annähern. Die jeweiligen Koeffizienten wurden durch ein Regressionsverfahren ermittelt.**

## 5.2.5 Elektrochemische Charakterisierung der Pt(111)-Ru-Fläche

### Ausschleusen und Immersion

Nach der Analyse mit STM und AES wurde die Probe zur weiteren elektrochemischen Charakterisierung wieder ausgeschleust. Da Messungen über längere Zeiträume erfolgen sollten, wurde die Miniaturzelle in diesem Fall nur zur Benetzung der Oberfläche mit einem sauberen Tropfen Wasser verwendet (siehe 3.10.10), der einen kurzen Transport der Probe durch die Umgebungsluft erlaubt. Die eigentliche Charakterisierung erfolgte dann in einer größeren und leichter zu handhabenden elektrochemischen Zelle.

Die Oberfläche ist zu diesem Zeitpunkt immer noch mit Ruthenium in oxidierter Form belegt, was sich schon in der unvollkommenen Stabilität der Cluster bei der Tunnelmikro-

\* Die Koeffizienten hierfür wurden straight-forward mit einem Regressionsverfahren<sup>[TURN80, GAAR81, STRAU81]</sup> bestimmt, welches wir für die Analyse von Pt/Ru-Spektren aufgrund der Peaküberlappung Ruthenium/Kohlenstoff in unsere eigene AES-Datenauswertung implementiert haben, und das unserer Erfahrung nach der Auswertung von Einzelpeaks vorzuziehen ist. Dieses näher zu erläutern würde an dieser Stelle aber zu weit führen.

skopie zeigte. Der Reduktionsschritt, der zur endgültigen Festigung der Inseln <sup>[HERR99]</sup> durch Überführung des Rutheniums in den metallischen Zustand und damit zur elektrokatalytischen Aktivierung der Oberfläche<sup>[IWA00]</sup> nötig ist, war noch nicht durchgeführt worden.

Die aktivierende Wirkung kathodischer Potentiale zeigte sich dann auch im Rahmen der im Folgenden geschilderten Strom-Zeit-Messungen.

Ein Plot dieser in 0,5 M Methanol und 0,1 M HClO<sub>4</sub> aufgezeichneten Kurve findet sich in Abbildung 5-4. Um dem für Pt-Ru-Elektroden typischen reziprok linearen Stromabfall Rechnung zu tragen (siehe Kapitel 4.3.1), wurde eine reziproke Skalierung der y-Achse gewählt, wie im Anhang beschrieben.

Der Meniskus wurde ohne Potentialkontrolle („open circuit“) hergestellt, und dann das Potential auf 500 mV geschaltet. Eine Stromdichte von etwa 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  stellte sich ein, die über etwa 25 Minuten nahezu konstant blieb, mit sogar leicht steigender Tendenz. Dies ist wohl auf eine leichte Selbstaktivierung der Probe zurückzuführen, d.h. eine langsame Reduktion und damit Nutzbarmachung der noch oxidierten Rutheniumcluster. Dieser Prozess läuft offenbar auch bei 400 mV nicht deutlich schneller ab: Ein kathodischer Ausflug nach 400 mV mit 10 mV/sec und einer dortigen Verweildauer von 65 sec bringt nach Wiedererreichen des Arbeitspotentials von 500 mV keine signifikante Stromverbesserung.

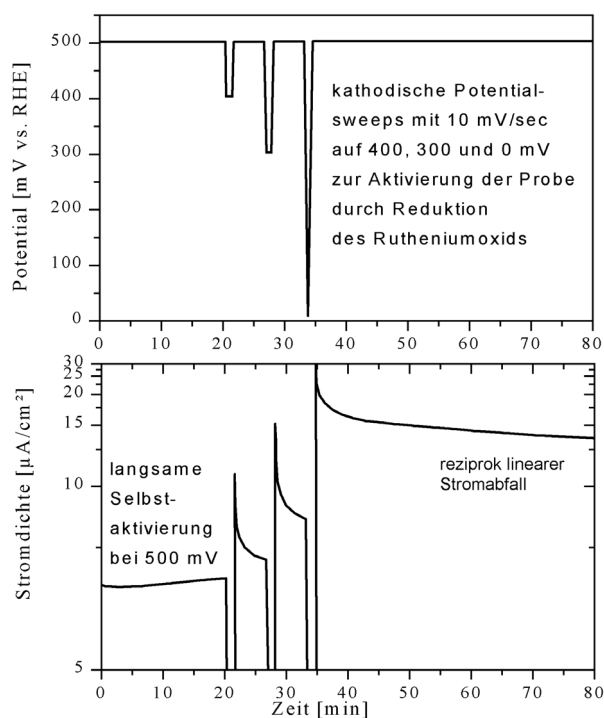
### Aktivierung durch kurzzeitiges Einstellen niedrigerer Potentiale

Erst ein zweiter Potentialausflug, diesmal immerhin hinunter bis 300 mV, wo das Potential für 45 Sekunden gehalten wurde, führt zu einer nachfolgend etwas deutlicheren Verbesserung der Stromdichte.

Die endgültige Aktivität erreicht man dann durch einen kurzen Schritt hinunter zu 0 mV und einer nachfolgenden Annäherung zurück an 500 mV mit 10 mV/sec: die Stromdichte kommt in den Bereich um 15  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , also auf mehr als das doppelte des Anfangswertes. Das auf der Oberfläche abgeschiedene Ruthenium liegt nun in einem metallischen Zustand vor und trägt damit zur elektrokatalytischen Aktivität bei.<sup>[IWA00]</sup> Der Strom allerdings zeigt jetzt auch den für Pt-Ru-Oberflächen typischen reziprok linearen Abfall gegen Null.

Dieses Experiment demonstriert also einmal mehr die Notwendigkeit des Reduktionsschrittes bei der Rutheniumbelegung von Pt(111)-Flächen sowohl für die mechanische Stabilität der abgeschiedenen Metallcluster wie auch für deren katalytische Aktivität bei der Methanoloxidation. Die im STM sichtbare Struktur der Pt(111)-Ru-Oberfläche unmittelbar nach der Abscheidung ist mit den Bildern vergleichbar, die bisher in der Literatur für dieses System gezeigt wurden, und in denen die Oberfläche zum Teil vor der Abbildung mit Jod belegt wurde.<sup>[HERR99]</sup>

Diese Maßnahme hatte also in jenen Messungen die Materialverteilung an der Oberfläche nicht signifikant beeinflusst.



**Abbildung 5-4: Stromdichte-Zeit-Kurve für die Ru-modifizierte Pt(111)-Fläche aus Abbildung 5-2 in 0,5 M Methanol, 0,1 M HClO<sub>4</sub>. Zur katalytischen Aktivierung wurde das Potential dreimal in kathodische Bereiche gefahren. Weitere Erläuterungen im Text.**

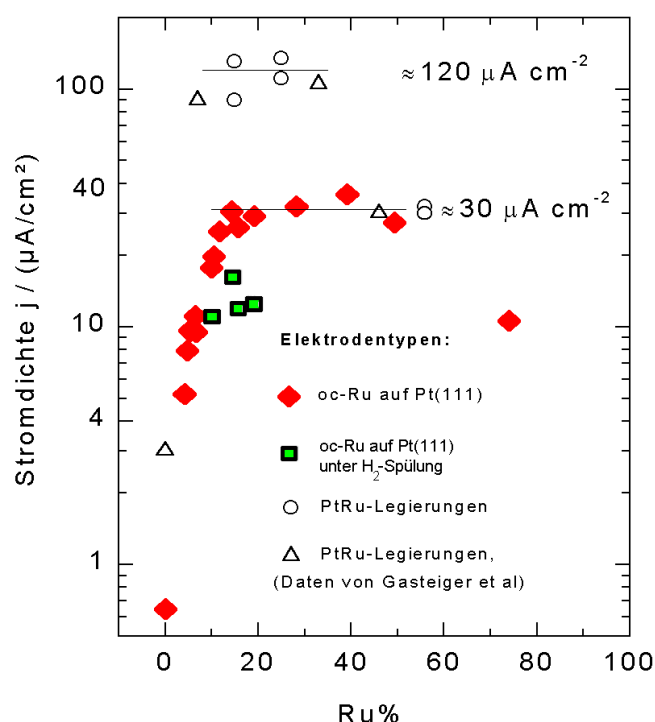


### 5.2.6 Belegungsabhängige Aktivität von Pt(111) Flächen mit spontan abgeschiedenem Ruthenium

Wie in der Vorbemerkung in 5.2.1 bereits erwähnt, stellen die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Daten zu Pt(111) mit spontan abgeschiedenem Ruthenium eine Stichprobe dar, anhand der *qualitativ* die Morphologie der Oberfläche bestimmt werden sollte, vor allem was Größe und Form der Inseln angeht.

Eine systematische *quantitative* Studie zur Abhängigkeit der elektrokatalytischen Aktivität von der Rutheniumbelegung war zuvor von einem anderen Mitarbeiter der Arbeitsgruppe durchgeführt worden, als die experimentelle Möglichkeit zur STM-Analyse der resultierenden Proben mittels des in Kapitel 3.10 beschriebenen Transfersystems leider noch nicht bestand. Diese bereits publizierten elektrochemischen Resultate sollen an dieser Stelle der Vollständigkeit halber kurz zusammengefasst werden.<sup>[IWA00]</sup>

Die Stromdichte-Zeit-Kurven wurden analog der Vorgehensweise zur Charakterisierung der Legierungen in Abschnitt 4.2.2 aufgezeichnet, und die Aktivität anhand der Stromdichte nach 5 Minuten\* bei 500 mV in 0,5 M Methanol und 0,1 M HClO<sub>4</sub> festgelegt.



**Abbildung 5-5: Elektrokatalytische Aktivität bei der Methanoxidação von Pt(111)-Flächen mit spontan abgeschiedenem Ruthenium (*oc-Ru*) als Funktion der Bedeckung. Die eingetragene Stromdichte ist jeweils der Wert 5 min nach einem Potentialsprung auf 500 mV.**

**Zum Vergleich: Die bereits in Abbildung 4-3 gezeigten Daten für im UHV präparierte Pt-Ru-Legierungen (Stromdichtewert hier für 20 min nach Potentialsprung).**

In Abbildung 5-5 sind die entsprechenden Stromdichten gegen die Ruthenium-Oberflächenbedeckung aufgetragen. Letztere wurde mit AES und anhand der zyklischen Voltammogramme im Basiselektrolyten bestimmt, in denen, je nach Rutheniumanteil an der Oberfläche, unterschiedlich starke Stromdichten durch Änderung der Oxidpopulation im sogenannten „Doppelschichtbereich“ zu finden sind.<sup>[CHRZ981, LIN99B, IWA00]</sup>

\* Das kürzere Zeitintervall (bei den Legierungen wurden 20 min verwendet) wurde zum Vergleich mit Literaturdaten gewählt.

Eingezeichnet sind dort auch Pt(111)-Flächen, auf denen Ruthenium mit Hilfe von durch die Lösung blubberndem Wasserstoff als Reduktionsmittel abgeschieden wurde. Die so gewinnbaren Bedeckungsgrade sind allerdings begrenzt – die katalytische Aktivität, wie die Abbildung zeigt, ebenfalls. Auf diese Flächen wird dennoch weiter unten, in Kapitel 6, unter einem anderen Gesichtspunkt noch einmal kurz eingegangen werden.

Wie zu erwarten, steigt die Aktivität der durch spontane Adsorption hergestellten Modellflächen mit wachsender Rutheniumbelegung der Oberfläche zunächst an. Dann allerdings erreicht sie für Rutheniumbelegungen zwischen etwa 15 % und 40 % ein Plateau mit Werten in der Gegend von  $31 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Erst ab etwa 50 % Ruthenium nimmt die Aktivität dann wieder deutlich ab. Wie aber ist das scheinbare Sättigungsverhalten der Aktivität zu erklären? Es gibt ein einfaches geometrisches Argument, welches in Abschnitt 5.3 noch untermauert werden wird:

Die in der *quantitativen* Studie <sup>[LIN99A,IWA00]</sup> verwendete Pt(111)-Oberfläche, die leider zum Zeitpunkt der morphologischen STM-Analysen nicht mehr am Institut in München zur Verfügung stand, war in Wirklichkeit nicht glatt, sondern gestuft. Dies zum Teil wegen einer kleinen Fehlorientierung, zum Teil aber auch durch Verschleiß (Reibung am FTIR-Fenster, Abschrecken der glühenden Probe in Salpetersäure zur Entfernung von Ruthenium etc.), der zu zunehmender Rauigkeit geführt hat. Auf jeden Fall ist zu bedenken, dass die hierdurch vorhandenen Stufenkanten als Nukleationszentren für adsorbierendes Ruthenium dienen, und damit ein Großteil der gesamten Grenzlinie zwischen Platin und Ruthenium, welche die Zahl der reaktiven Zentren bestimmt, in Form solcher Stufendekorationen vorliegt. Zusätzlich abgeschiedenes Material wird zu einer Verbreiterung dieser Dekorationen führen, aber nicht mehr zu einer signifikanten Erhöhung der für die Aktivität entscheidenden Gesamtlänge der Ruthenium-Stufenkanten. Erhöht man weiter die Rutheniumbelegung, so wird irgendwann die Zahl der Platinplätze zu klein, an denen Methanol adsorbiert und Wasserstoff abgespalten werden kann, und es kommt zu der beobachteten Abnahme der Aktivität.

### 5.3 Gezielte Strukturierung von Pt(111)-Ru-Oberflächen im UHV

#### Motivation

Auch bei den in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Modellelektroden, die durch Abscheidung variabler Mengen Ruthenium auf Pt(111) präpariert wurden, konnte die Struktur der Oberfläche nicht gezielt verändert werden, ebenso wenig wie die Form der abgeschiedenen Cluster. Lediglich deren Anzahl bzw. Flächendichte wurde durch Dosierung beim Abscheideprozess variiert. <sup>[CHRZ981, IWA00]</sup> In diesem Kapitel sollen daher ergänzend dazu Möglichkeiten gezeigt werden, die Struktur der resultierenden Oberfläche gezielt zu verändern, mit besonderem Augenmerk auf der Art der lokalen Pt-Ru-Konfiguration und der sich hieraus ergebenden katalytischen Aktivität bei der Methanolelektrooxidation.

In den letzten Jahrzehnten, besonders seit Einführung der Tunnelmikroskopie, hat es in der Strukturierung auf nm-Skala von Kristalloberflächen jeglicher Art erhebliche Fortschritte gegeben. Nicht zuletzt der Trend in der Halbleitertechnologie hin zu immer kleineren Strukturen hat hier viel Forschung und Entwicklung in den Präparations- und Analysetechniken möglich gemacht.

#### Nanostrukturierung mit Rastersondentechniken?

Eine gezielte Strukturierung unter Verwendung der Rastersondentechniken selbst, wie z.B. Lithografie mit STM <sup>[QUATE91, HART96, CHI00]</sup> oder AFM, oder die Abscheidung von geordneten Feldern aus Metallclustern unter Zuhilfenahme der STM-Spitze, <sup>[KOLB97, ENG98, ZIEG99, LEHM99, KOLB001, KOLB002]</sup> ist ebenfalls schon in einigen Arbeitsgruppen realisiert worden. Auch in Kapitel 5.2.4 wurde ja eine Möglichkeit beschrieben, speziell am System Pt(111)-Ru

Oberflächenumstrukturierungen mit dem STM unter UHV-Bedingungen vorzunehmen. Jedoch ist zu bedenken, dass hier immer nur kleine Bereiche bis hinauf zu einigen  $\mu\text{m}^2$  strukturiert werden können.

Eine gezielte elektrochemische Charakterisierung genau dieser Bereiche ist dann aber nicht ohne weiteres möglich, ebenso wenig wie die Modifikation einer größeren Kristallfläche als Modellelektrode.

Für die Anwendung solcher Techniken zur Präparation von Modellelektroden für die Elektrokatalyse müsste es aber entweder möglich sein, größere Flächen zu präparieren, oder zumindest kleine Elektroden in ihrer Gesamtheit. Angesichts der Tatsache, dass bereits die Strukturierung der bislang möglichen kleinen Bereiche in der Größenordnung von Mikrometern Zeiten in der Größenordnung von Minuten in Anspruch nimmt,<sup>[ENG98]</sup> ist an größere Flächen vorläufig nicht zu denken. Zum Zeitproblem kommt der Aspekt der Positionierung: Bislang wird bei den Rastersonden-Strukturierungstechniken ausschließlich die Feinpositionierung durch Piezokeramiken genutzt, deren Reichweite aber natürlicherweise eingeschränkt ist. Ein gleichzeitiges Rastern des jeweiligen Arbeitsbereiches durch das Grobpositionierungssystem wäre also notwendig. Dieses ist jedoch in der Regel eher unter dem Gesichtspunkt der mechanischen Stabilität und Schwingungsfreiheit konstruiert als unter dem einer flächendeckenden Erfassung der gesamten Probe. Meist werden ja Trägheitsantriebe verwendet, die lediglich grob eine Schrittweite und eine Bewegungsrichtung für den Sprung zu einem neuen Arbeitsbereich auf der Probe von einer Steuereinheit erhalten, eine Rückmeldung über die tatsächliche Position ist in der Regel nicht vorhanden und auch nicht ohne weiteres einzubauen. In diesem Bereich wird aber intensiv gearbeitet, so dass es durchaus in ein paar Jahren möglich sein könnte, Modellelektroden auf diese Weise zu präparieren. Alternativ böte sich die Verwendung extrem kleiner Proben an, hier aber hätte man dann das Problem, dass die Anteile der schlecht definierten Randbereiche an den unter elektrochemischen Bedingungen gemessenen Gesamtströmen überproportional hoch wären, von einer schwierigen Herstellung derart kleiner einkristalliner Elektroden ganz abgesehen.

Kurz und mittelfristig sinnvoller hingegen erscheint eine Einschränkung der elektrochemischen Charakterisierung auf den kleinen strukturierten Bereich, etwas unter Verwendung einer Mikroelektrode oder eines SECM (Scanning Electrochemical Microscope).<sup>[DENU95]</sup> Beides jedoch ist mit einem erheblichen experimentellen Aufwand und zusätzlichen technischen Schwierigkeiten verbunden, weshalb in dieser Arbeit auf derartige Verfahren verzichtet wurde.

### **Globale Strukturierung von Elektrodenflächen**

Eine gezielte Variation von Zusammensetzung und Struktur der *gesamten* Oberfläche lässt sich recht elegant mit den aus dem Kristall- und Schichtwachstum bekannten Verfahren variieren. Durch geeignete Einstellung der Rahmenbedingungen (Wachstumsrate, Temperatur, Oberflächenvorbehandlung, Adsorbate...) kann die jeweilige Probe dazu gebracht werden, sich gewissermaßen allein in der gewünschten Art und Weise zu ordnen.

Dies kann dann stichprobenartig an kleinen Flächenstücken verifiziert werden, zum Beispiel mit dem Tunnelmikroskop. Dieser Ansatz wurde in dieser Arbeit verfolgt. Schließlich geht es bei der Herstellung von Modellflächen für die Elektrokatalyse nicht darum, bestimmte *lokale* wohlgeordnete Muster oder Schriftzüge auf nm-Skala zu generieren, sondern vielmehr um die Erzeugung *hinreichend großer* Populationen reaktiver Zentren. Ein reaktives Zentrum bezeichnet im Rahmen unserer Fragestellung einen Platz für die Adsorption von Methanol, bestehend aus mehreren Platinatomen, mit einem benachbartem Rutheniumatom als Sauerstofflieferant zur Beseitigung der reaktionshemmenden Zwischenprodukte. Wie dieses Ruthenium am günstigsten zu positionieren ist, soll durch gezielte Variation der Struktur herausgefunden werden.

Die auf einer jeweiligen Modelloberfläche dominierende reaktive Atomformation kann durch die Symmetrie des gewählten Grundsubstrats (also die Kristallorientierung),<sup>[CHRZ981]</sup>

CHRZ982] die Zahl und Art der u.U. vorhandenen und z.T. gezielt erzeugten Defekte, die Menge von evtl. aufgebrachtem Fremdmaterial sowie die während und nach der Präparation erreichten Oberflächentemperaturen (Grad der Oberflächenausheilung) kontrolliert werden.

### Methoden und Instrumente

Die gezielte Herstellung von wohldefinierten Defektarten und -konzentrationen durch Ionenbeschuss und thermische Behandlung ist bereits Gegenstand einer Reihe von Arbeiten gewesen, so z.B. von Michely et al. für Pt(111),<sup>[MICH911, MICH912, MICH913]</sup> oder von Scherer et al. für Ru(0001).<sup>[SCHER97, MONG98]</sup> Die entsprechenden Resultate und die sich daraus ergebenden Rezepte zur Erzeugung der gewünschten Morphologien sind in die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente eingeflossen. Wiederum ist hierfür UHV notwendig, sowohl um die Oberfläche frei von unerwünschten Adsorbaten halten zu können, als auch um freie Ionen zu deren Reinigung und Strukturierung einsetzen zu können. Auch das Aufdampfen von zusätzlichem Material, in unserem Fall Ruthenium, erfordert Vakuumumgebung. Oberflächenpräparation und -analyse müssen zur Vermeidung von Kontaminationen in der gleichen UHV-Kammer stattfinden. Die verwendete *Omicron*-UHV-Kammer und vor allem auch deren Erweiterung zur Durchführung elektrochemischer Charakterisierungen in Inertgasatmosphäre sind in Kapitel 3.10 beschrieben.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst auf das Wachstumsverhalten dünner, im UHV aufgedampfter Rutheniumschichten eingegangen. Anschließend werden Präparationen beschrieben, in denen die Zahl der Pt-Ru-Grenzplätze zusätzlich erhöht, und auch deren lokale geometrische Konstellation verändert werden konnte.

### 5.3.1 Wachstumsverhalten von Ruthenium auf Pt(111)

#### Vorgehensweise

In den ersten im Rahmen der hier vorgestellten Messreihe durchgeführten Präparationen wurde bei Raumtemperatur Ruthenium auf Pt(111) aufgedampft. Die Menge wurde gesteigert, jedoch vor jeder Präparation das vorhandene Ru durch Ionenbeschuss wieder entfernt und das Substrat gereinigt. Auf diese Weise wurde einer Akkumulation von Kontaminationen entgegengewirkt. In Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7 sind STM-Aufnahmen zweier auf diese Weise gewonnener Oberflächen zu sehen, jeweils oben eine im etwas größeren Maßstab zur Übersicht und darunter eine mit weniger Terrassen, auf der dann die lokale Morphologie besser beurteilt werden kann. Die Bilder sind für den Druck mit zusätzlichen Schattierungen versehen worden, welche die Oberfläche als von links beleuchtet erscheinen lassen. Allein mit Graustufen dargestellt, wären die Konturen vor allem der Inseln schwierig zu erkennen, da in jedem Bild mehrere Terrassen enthalten sind.

Im Vergleich zum spontan abgeschiedenen Ruthenium sind die Inseln mit Durchmessern von 5-10 nm deutlich größer. Entsprechend ist die Flächendichte der Inseln um etwa einen Faktor 3-6 geringer (siehe jeweilige Abbildungsunterschriften), ebenso die resultierende Gesamtzahl der für die katalytische Aktivität wichtigen Pt-Ru-Grenzplätze. Die kleinere Inseldichte ist auf eine hohe Mobilität der abgeschiedenen Ru-Adatome zurückzuführen, ferner auch auf die nur recht geringe erzielbare Aufdampftrate von etwa 0,2 ML/min. Letztere ließ sich mit dem vorhandenen Verdampfer aufgrund des hohen Siedepunkts von Ruthenium auch nicht weiter steigern.

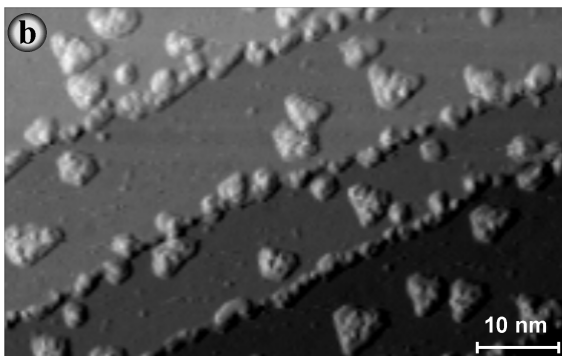
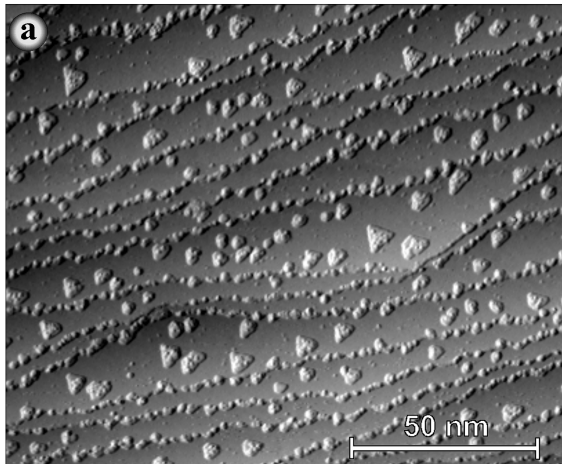
#### Struktur der gebildeten Rutheniuminseln

Die Inseln bevorzugen eine dreieckige Form, jedoch ist bei der höheren Bedeckung keine klare Vorzugsrichtung mehr zu erkennen. Vor allem aber sieht man deutlich eine Tendenz zur Belegung der nächsten Atomlage auf den Inseln, es ist dort mehr Material, als aufgrund der gesamten Bedeckung zu erwarten wäre.

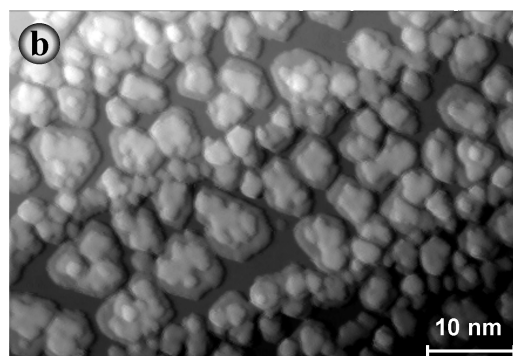
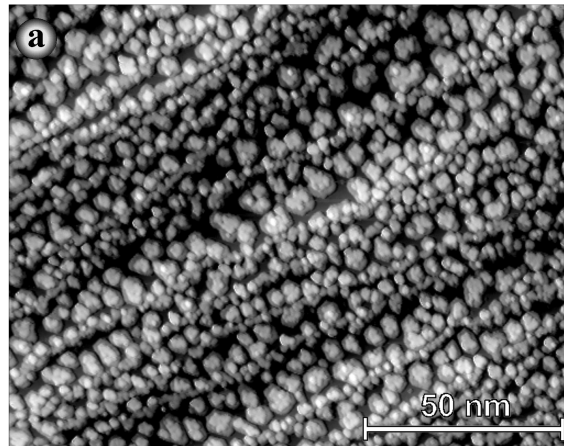
Allein durch kinetisch bestimmtes Inselwachstum ist diese Tendenz nicht zu erklären, da der Bedeckungsgrad der jeweiligen Inseln über dem der Probe selbst liegt. Man kann also die Ruthenium-Adatome der zweiten Insellage nicht schlicht als eben dort gelandete ansehen, die nur kinetisch durch die Ehrlich-Schwoebel-Barriere (siehe Kapitel 2.3.1 dort gehalten werden.

Dies wäre lediglich denkbar, wenn man einen geringeren Sticking-Koeffizient für die Abscheidung von Ruthenium auf Platin als für Ruthenium auf Ruthenium-Inseln annehmen würde. Für Metall-Metall-Systeme jedoch liegt der Sticking-Koeffizient in der Regel nahe bei eins,<sup>[ZANG88, PIMP985]</sup> so dass ein solches Erklärungsmodell wenig brauchbar erscheint.

Wahrscheinlicher ist eine thermodynamische Begünstigung der Doppellagigkeit durch Differenzen in den jeweiligen intermetallischen Bindungsenergien zwischen Platin und Ruthenium bzw. Ruthenium und Ruthenium.



**Abbildung 5-6: Pt(111) mit im UHV bei Raumtemperatur aufgedampften Rutheniuminseln. Der Bedeckungsgrad beträgt etwa 25 %, gemessen durch Höhenstatistik im STM-Bild. Stufenkanten sind beidseitig mit Ru-Inseln dekoriert, ferner ist bereits Material in der zweiten Insellage vorhanden. Die mittlere Inseldichte auf den Terrassen beträgt  $2 \cdot 10^{12}$  Inseln/nm<sup>2</sup>.**



**Abbildung 5-7: Pt(111) mit im UHV bei Raumtemperatur aufgedampften Rutheniuminseln. Der Bedeckungsgrad beträgt hier etwa 60%. Stufenkanten sind wiederum beidseitig mit Ru-Inseln dekoriert, und die zweite Insellage ist beinahe gefüllt. Die mittlere Inseldichte ist mit  $3,7 \cdot 10^{12}$  Inseln/nm<sup>2</sup> ebenfalls noch um ein Stück gestiegen.**

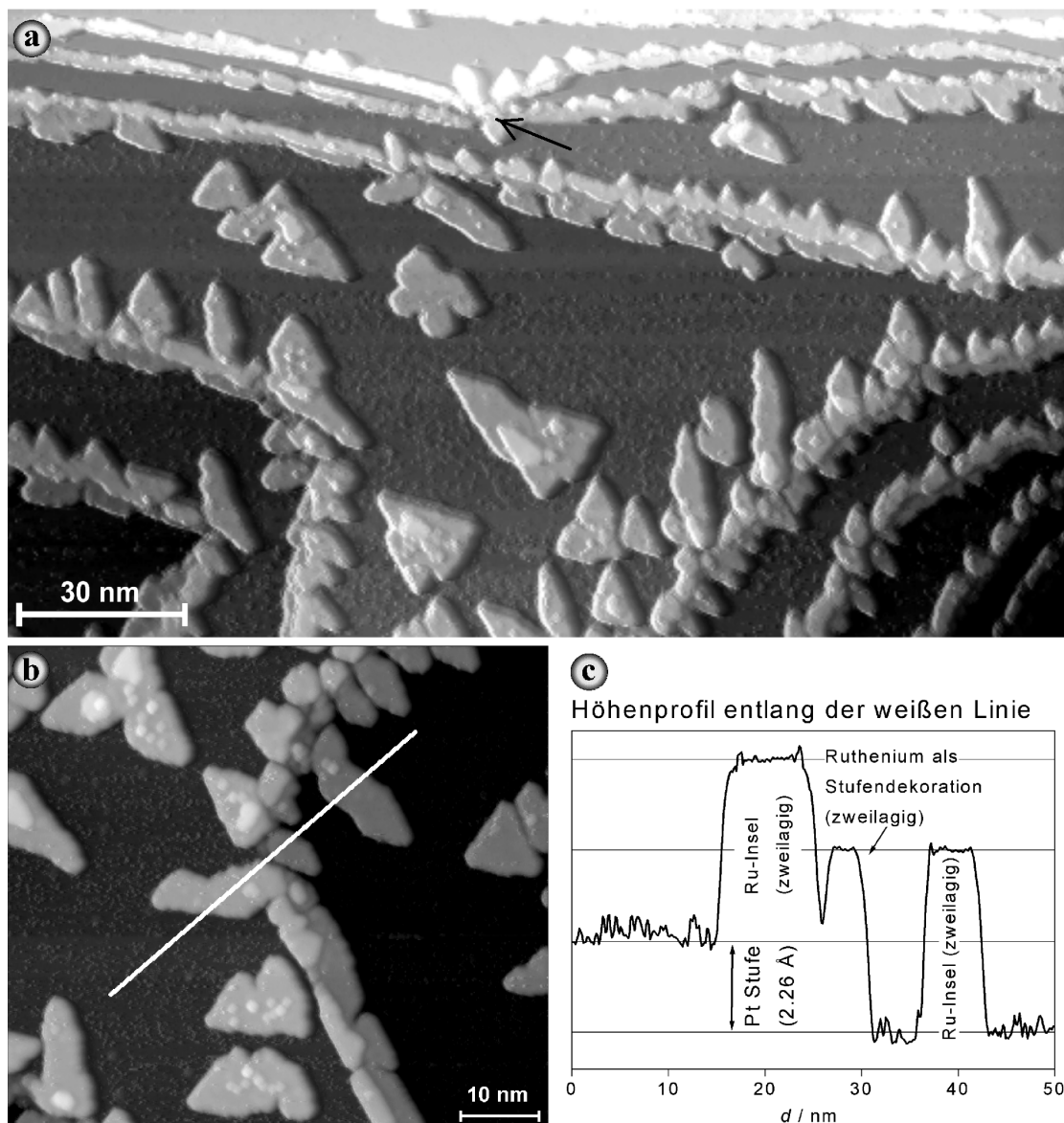
### 5.3.2 Wachstumsverhalten bei 400 K

#### **Zu erwartende Änderungen bei höherer Wachstumstemperatur**

Um die im vorigen Abschnitt beschriebenen ungewöhnlichen Tendenzen zur Belegung der zweiten Insellage näher zu untersuchen, erschien es sinnvoll, ein Experiment bei erhöhter Temperatur durchzuführen, in unserem Fall 400 K. Damit sind dann eine Reihe zusätzlicher Diffusionsprozesse aktiviert, auf reinem Pt(111) wäre dies der Sprung eines Adatoms weg von einer Stufenkante, ferner bereits zu einem geringen Maße der Interlagentransport zwischen Terrassen untereinander bzw. Inseln und der darunter liegenden Fläche (siehe Kapitel 2.3.1). Damit ist bereits eine gewisse Relaxation der Oberfläche hin zu einer thermodynamisch günstigeren Struktur möglich, vorausgesetzt natürlich, die für die Diffusion von Pt auf Pt(111) bestimmten Parameter sind im Falle von Ru auf Pt(111) nicht wesentlich anders.

## Vorgefundene Morphologie

Abbildung 5-8 zeigt die Oberfläche nach dem Aufdampfen von Ruthenium bei 400 K in zwei leicht verschiedenen Skalen. Auf den ersten Blick ist zu sehen, dass die Inseln weniger und größer geworden sind, im Vergleich z.B. zu Abbildung 5-7. Hierzu ist zu bemerken, dass die aufgedampfte Rutheniummenge in beiden Fällen fast gleich ist (Abb. 5-7: 0,6 ML, hier: 0,55 ML, jeweils aus STM-Auswertung). Die Inseldichte ist im vorliegenden Fall jedoch um mehr als einen Faktor 10 kleiner – dies in erster Linie aufgrund der gestiegenen Adatom-mobilität bei höherer Temperatur.



**Abbildung 5-8: Wachstumsverhalten von Ru auf Pt(111) bei 400 K. (a) und (b) zeigen jeweils unterschiedliche Bereiche. Wiederum sieht man eine beidseitige Stufendekoration. Die Inseln sind tendenziell dreieckig, jedoch ohne eindeutige Vorzugsrichtung. In der oberen Bildmitte von (a) ist ein ferner „step-pinning“ (siehe Pfeil) durch eine lokale Verunreinigung zu erkennen. In (c) ist das Höhenprofil entlang der weißen Linie in (b) dargestellt: Offensichtlich sind die Ru-Inseln genau 2 Atomlagen hoch. Die abgeschiedene Platinmenge beträgt nach der Analyse der STM-Daten etwa 0,55 Monolagen, und eine nur grob mögliche Abschätzung der Inseldichte ergibt rund  $3 \cdot 10^{11}$  Inseln/nm<sup>2</sup>.**

Die Dekoration der im Bild sichtbaren Stufenkante zeigt das gleiche Verhalten wie schon in den bei 300 K gewachsenen Oberflächen sichtbar: Wie erwartet, haben sich „Halbinseln“ von der tieferliegenden Terrasse her an die Stufe angelagert, jedoch wird hier ebenfalls besonders deutlich, dass die dadurch entstehende Grenzlinie wiederum bevorzugte Nukleationszentren für Inseln von Seiten der höheren Terrasse liefert. Also liegt auch hier eine beidseitige Stufendekoration vor.

### Doppelstöckige Rutheniuminseln

Nun ist besonderes Augenmerk auf die auftretenden Höhendifferenzen zu richten, die in dem Linienprofil in Abbildung 5-8 (c) zu erkennen sind. Die Höhendaten wurden dem geometrisch entzerrten <sup>[HOST96]</sup> Originaldatensatz entnommen, entlang der in (b) eingezeichneten weißen Linie. Als Rasterung wurden dort Pt(111)-Stufenhöhen eingetragen (2.26 Å). Diese Distanz findet sich auch in der Höhendifferenz der beiden im Bild sichtbaren Hauptterrassen wieder, vor allem aber passen auch die Ruthenium-Inseln in dieses Raster. Die scheinbare Inselhöhe von Ru auf Pt in STM-Bildern hängt etwas vom jeweiligen Zustand der STM-Spitze ab. <sup>[IWA00]</sup> Im Allgemeinen erscheint eine Rutheniuminsel jedoch etwa genauso hoch wie eine Pt-Insel oder Stufe, leichte Abweichungen bis etwa 20 % nach unten wurden allerdings in Einzelfällen während unserer Messungen beobachtet. In diesem Bild jedoch haben alle Ruthenium-Inseln bzw. -Stufendekorationen die *doppelte* Höhe. Das bedeutet, dass hier die zweite Atomlage, aus welchen Gründen auch immer, nicht nur begonnen, sondern gleich komplett gefüllt wurde. Vereinzelt ist auch Material in der dritten, und auf der großen Insel am oberen Bildrand sogar der vierten Lage zu sehen. In jedem Fall kann man aber sagen, dass der zweilagigen Inselhöhe eine besondere *thermodynamische* Bedeutung zuzukommen scheint, was ja im vorhergehenden Abschnitt bereits vermutet wurde.

### 5.3.3 Diskussion der doppelagigen Rutheniuminseln

#### Systeme mit ähnlichem Verhalten – Rolle der Gitterkonstanten?

Das Wachstumsverhalten von Ruthenium wirft einige Fragen auf, da es sich nicht allein durch die üblichen kinetischen Wechselspiele zwischen Aufdampfrate, Nukleationsrate und Stofftransportbarrieren (Interlagentransport) erklären lässt.

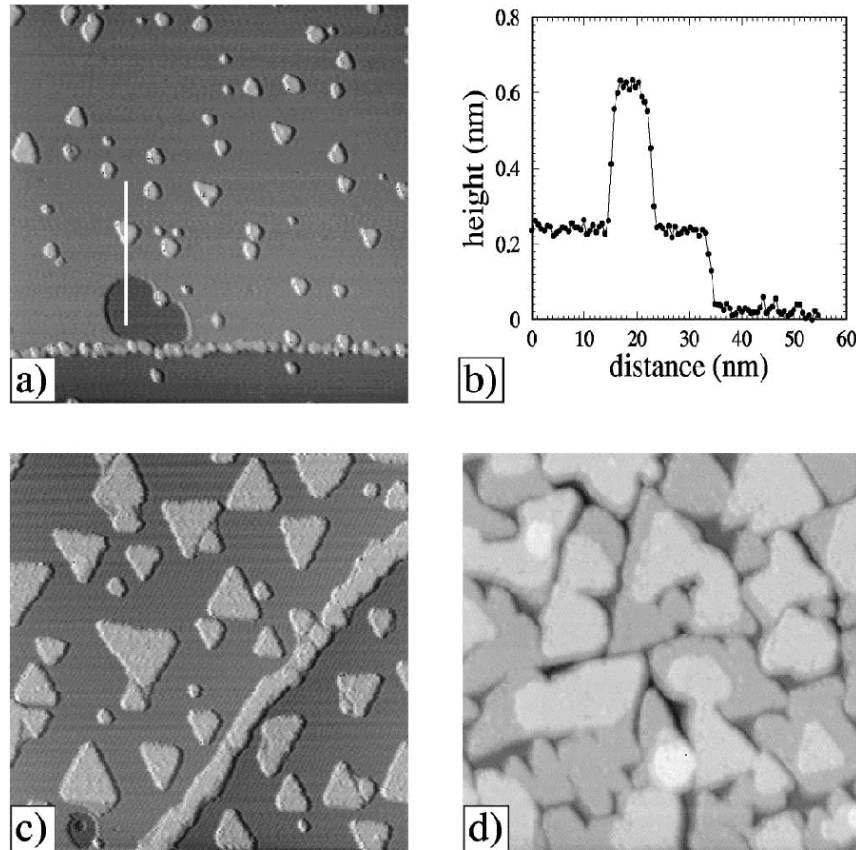
In der Literatur wurde für zwei weitere heteroepitaktische Systeme das Wachstum doppelstöckiger Inseln beschrieben, zuerst für Kobalt auf Gold(111) <sup>[VOIGT91, TÖLK97]</sup> und wenig später für Kobalt auf Kupfer(111) (siehe Abbildung 5-9 auf der folgenden Seite). <sup>[FIGU93, FIGU94, SPELL98, PRIE00]</sup> Die beidseitige Stufendekoration scheint eng mit der doppelten Inselhöhe verknüpft zu sein, denn auch sie ist in beiden dieser Systeme zu finden.

Im ersten genannten Fall wurde das Phänomen zunächst naheliegender Weise dem großen Unterschied in den Gitterkonstanten beider Materialien zugeschrieben: Eine pseudomorphe Schicht Kobalt auf Gold(111) ist um 14 % expandiert gegenüber der Packung auf einer Co(0001)-Oberfläche. Allerdings ist diese Annahme nur noch wenig haltbar im Fall von Co auf Cu(111), da hier die entsprechende Verspannung nur noch 1,7 % beträgt. Auch im vorliegenden Fall von Ru auf Pt(111) ist das Ruthenium nur um 2,7 % expandiert gegenüber der Packungsdichte, die es auf Ru(0001) hat. Außerdem gibt es eine Reihe von heteroepitaktischen Schichtsystemen mit größeren Verspannungen, in denen kein Wachstumsverhalten der beschriebenen Art vorzufinden ist. Zum Beispiel ist beim Wachstum von Kupfer auf Rhenium(0001) <sup>[WAG99]</sup> die Bildung von rekonstruierten Atomlagen zu beobachten, in diesem Fall wohl vermutlich tatsächlich durch die expansive Verspannung von 9,5 %.

Auf Gold(111) wächst Kupfer bei Raumtemperatur unter Bildung von einlagigen, unregelmäßig geformten Inseln. Ein Temperaturschritt zu 520 K hingegen führt zu einer mäanderartigen Rekonstruktion der Kupferschicht, ähnlich der von reinem Gold(111). In diesem Fall beträgt die Gitterfehlانpassung etwa 6 %. Was ebenfalls beim Abscheiden von „kleinen“ Metallatomen auf Substraten mit verhältnismäßig großer Gitterkonstante beobachtet



wurde, ist ein Eindiffundieren von abgeschiedenem Material in das Substrat und eine Legierungsbildung schon bei sehr niedrigen Temperaturen.



**Abbildung 5-9: Vergleich mit STM-Daten aus der Literatur:**<sup>[PRIE00]</sup> **Wachstum von Kobalt auf Cu(111) bei Raumtemperatur. Es bilden sich ebenfalls doppelstöckige Inseln und beidseitige Stufendekorationen, vgl. Abbildung 5-8.**

**(a) 150 nm Bildbreite, Bedeckung 0,1 ML, (b) Profil entlang der Linie in (a), (c) 100 nm, 0,6 ML, (d) 80 nm, 2,0 ML.**

Ein prominentes Beispiel ist die Abscheidung von Kupfer auf Blei(111) bei Raumtemperatur, wo das Kupfer in tiefere Lagen abtaucht, und die Bildung von Inseln und diversen Überstrukturen an der Oberfläche bewirkt.<sup>[NAGL95]</sup>

Für unsere Belange noch interessanter ist Kobalt auf Pt(111).<sup>[LUND991, LUND992]</sup> Hier kann man bei geringen Bedeckungen, wie bereits in 2.3.1 beschrieben, Effekte des Interlagentransports an einzelnen Atomen beobachten, da Kobalt in atomar aufgelösten Bildern selbst in eingebautem Zustand leicht von Platin zu unterscheiden ist.<sup>[LUND992]</sup> Bei größeren Mengen Kobalt bilden sich sogenannte „Doppellinien-Rekonstruktionen“, außerdem formen die durch eindringendes Kobalt aus dem Gitter verdrängte Platinatome an der Oberfläche dendritische Strukturen.<sup>[LUND991]</sup>

### **Mögliche Rolle der Kristallsymmetrie**

Die expansive Verspannung der abgeschiedenen Schicht ist wohl also keine wahrscheinliche Ursache für die beobachtete Bildung von Doppelstockinseln im Fall von Ru auf Pt(111) und den anderen beiden genannten Fällen. Eine gewisse empirische Regelmäßigkeit, welche sich für die drei Materialkombinationen feststellen lässt, ist die Stapelfolge, welche die Kristalle der jeweiligen reinen Metalle aufweisen. Die beschriebenen Substrate sind (111)-Flächen von fcc-geschichtetem Pt, Au und Cu, während die Elemente, die hierauf doppelstellige Inseln bilden, in ihrer Reinform eine hcp-Stapelung bevorzugen.

Natürlich gibt es keinen auf Anhieb einleuchtenden Grund, warum derartige Kombinationen ausgerechnet zu dem Phänomen der doppellagigen Inseln führen sollten, es sei an dieser Stelle lediglich als Beobachtung erwähnt.

Eine zwingende Regel ist es in jedem Fall nicht, denn ansonsten müsste auch Kobalt auf Pt(111) ein ähnliches Verhalten zeigen, im Widerspruch zur experimentellen Beobachtung.<sup>[LUND991]</sup> Allerdings bilden sich in diesem Fall überhaupt keine Inseln, was ebenfalls eine Abnormalität darstellt.

Man fragt sich natürlich, ob die von den aufgebrauchten Metallen bevorzugte hcp-Stapelfolge sich schon in den ersten zwei Monolagen auswirkt und auf diese Weise eventuell die beobachteten „magischen“ Inselhöhen bewirkt. Eine kombinierte DLEED/STM-Studie<sup>[MÜL96]</sup> zeigte aber, dass zumindest die Tendenz zur Bildung von hcp-Schichtungen sich im Falle von Co auf Cu(111) erst bei Schichtdicken ab 5-7 ML offenbart. Dies deutet darauf hin, dass die Doppellagigkeit der Inseln und die Kristallsymmetrie des aufgebrauchten Materials eher auf gemeinsame Ursachen (z.B. Orbitalstruktur) zurückzuführen sind, als dass das erste eine zwingende Folge des zweiten ist.

Bei der Studie dickerer Kobalt-Schichten auf Kupfer (111) in Ref. [MÜL96] stellte sich ferner heraus, dass ein Teil der obersten Lage der Doppelstockinseln von Kupfer gebildet wird. Daraus lässt sich schließen, dass kompliziertere Umbauprozesse an der Oberfläche stattfinden, als durch die einfachen kinetischen Modelle zur Beschreibung von Epitaxieprozessen erfasst werden kann: das *Kupfer* in der obersten Lage kann dorthin jedenfalls nicht durch den Aufdampfprozess gelangt sein. Auch in unserem Fall kann natürlich allein aufgrund des vorhandenen Datenmaterials nicht ausgeschlossen werden, dass sich in der oberen Lage der Inseln auch Substratmaterial, also Platin, befindet. Allerdings fanden sich in den STM-Bildern keine für die Durchmischung von Pt und Ru typischen chemischen Kontraste wieder (siehe Kapitel 5.3.6), die eine solche Vermutung nahe legen würden.

### **Rolle der Bindungsenergien**

In jedem Fall dürfte der doppellagigen Inselform eine energetische und keine kinetische Ursache zu Grunde liegen. In der diskutierten Wachstumsphase gibt es offenbar eine höhere Bindungsenergie zwischen Ruthenium und Ruthenium als zwischen Ruthenium und Platin. Damit ist natürlich noch nicht klar, wodurch sich speziell die zweite Rutheniumlage auszeichnet, und es bedarf wohl in jedem Fall zum genaueren Verständnis noch einiger umfassenderer theoretischer Betrachtungen. Die energetischen und elektronischen Verhältnisse sowohl von Monolageninseln wie auch von Doppelstockinseln müssten darin modelliert und verglichen werden.

### **Weiterführende Untersuchungen**

Um, wie weiter oben geschehen, einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Kristallsymmetrien und der Bildung doppellagiger Inseln postulieren zu können, sollte man weitere heteroepitaktische Systeme untersuchen. Interessant wäre z.B. das Verhalten von Rhenium auf Pt(111), da es hier fast keine Verspannung einer pseudomorphen Lage gibt, das weiter oben diskutierte kristallsymmetrische Kriterium hingegen erfüllt ist: Rhenium bildet wie Ruthenium hcp-Kristalle.

Natürlich verdient auch unser System, Ru auf Pt(111), weitere Aufmerksamkeit. Dies nicht zuletzt wegen der uns interessierenden elektrokatalytischen Eigenschaften. Noch systematischere Untersuchungen des Wachstumsverhaltens, vor allem bei verschiedenen Temperaturen, erscheinen notwendig. Fragen nach der Stapelfolge könnten mit DLEED-Untersuchungen ähnlich denen am System Kobalt auf Cu(111) geklärt werden. Eventuell lassen sich dann auch hier Phänomene wie das „step-etching“, welches bei diesem System beobachtet wird,<sup>[FIGU94, SPELL98, PRIE00]</sup> als eine weitere Gemeinsamkeit nachweisen. Dabei wirken Kobaltinseln, vor allem Paare von diesen, als Senken für diffundierende Adatome, insbesondere auch Kupfer. Kupferatome, die sich von den Stufenkanten lösen und auf den Terrassen

diffundieren, werden auf diese Weise an einer Rückkehr zu einer Stufenkante oder am Füllen einer Leerstelle in der Terrasse gehindert. Die Terrassen werden somit einem Ätzprozess ähnlich langsam aufgelöst, es bilden sich größere Leerstelleninseln, und das dort fehlende Material lagert sich um die Kobaltinseln herum an, bzw. wird in die Inseln inkorporiert.

Derartige Effekte könnten, sofern sie tatsächlich auftreten sollten, für die Strukturstabilität von Elektrodenoberflächen eine Rolle spielen, immerhin findet eine Umverteilung von Material statt. Sollte es sie also auch für das System Pt/Ru geben, so müsste dies sowohl bei der Herstellung wie auch beim „Betrieb“ von Pt-Ru-Elektroden bedacht werden.

Leider hätte eine Untersuchung der interessanten Wachstumsphänomene den Rahmen der vorliegenden Arbeit weit gesprengt, deren Augenmerk vorwiegend auf den *elektrokatalytischen* Eigenschaften der präparierten Flächen lag. Wie sich weiter unten in Abschnitt 5.3.7 herausstellen wird, sind diese für den Fall der bei höherer Temperatur gewachsenen Inseln leider besonders schlecht, weshalb dieser Zweig der Präparation im Rahmen der gegebenen Fragestellung auch nicht weiter verfolgt wurde.

### 5.3.4 Pt(111)-Ru-Oberflächen mit vergrößerter Zahl reaktiver Zentren

Vor dem Hintergrund elektrokatalytischer Fragestellungen besonders erstrebenswert ist jetzt die Herstellung einer Oberfläche mit einer höheren Zahl reaktiver Zentren, als sie durch reines Inselwachstum bei Raumtemperatur oder gar höheren Temperaturen erreichbar wäre. Wünschenswert wäre naheliegender Weise eine höhere Inseldichte, die z.B. durch eine geringere Mobilität der aufgebrachten Ru-Adatome, oder auch eine viel höhere Aufdampftrate zu erreichen wäre (Kapitel 2.3.2). Leider hatte der verwendete Manipulator keine Vorrichtung zum Kühlen der Probe, und auch die Aufdampfquelle arbeitete bereits bei höchster möglicher Leistung (siehe Abschnitt 3.10.12). Daher musste ein anderer Weg gefunden werden, um die mittlere freie Weglänge der Rutheniumatome künstlich zu verringern und so eine feinere Materialverteilung zu erreichen.

Möglich wäre der Einsatz von zusätzlichen Adsorbaten (siehe 2.3.1), welche die Inseldichte durch Behinderung der Oberflächendiffusion des Rutheniums, Bereitstellung „künstlicher“ Nukleationszentren oder auch Verringerung der kritischen Keimgröße erhöhen könnten.<sup>[HRBEK97]</sup> Wir sind jedoch einen einfacher zu realisierenden Weg gegangen: Vor dem Aufbringen des Rutheniums wurden künstlich zusätzliche Defekte erzeugt. Die resultierende elektrokatalytische Struktur ist dann schlicht eine Rutheniumdekoration der vorher erzeugten Pt(111)-Morphologie.

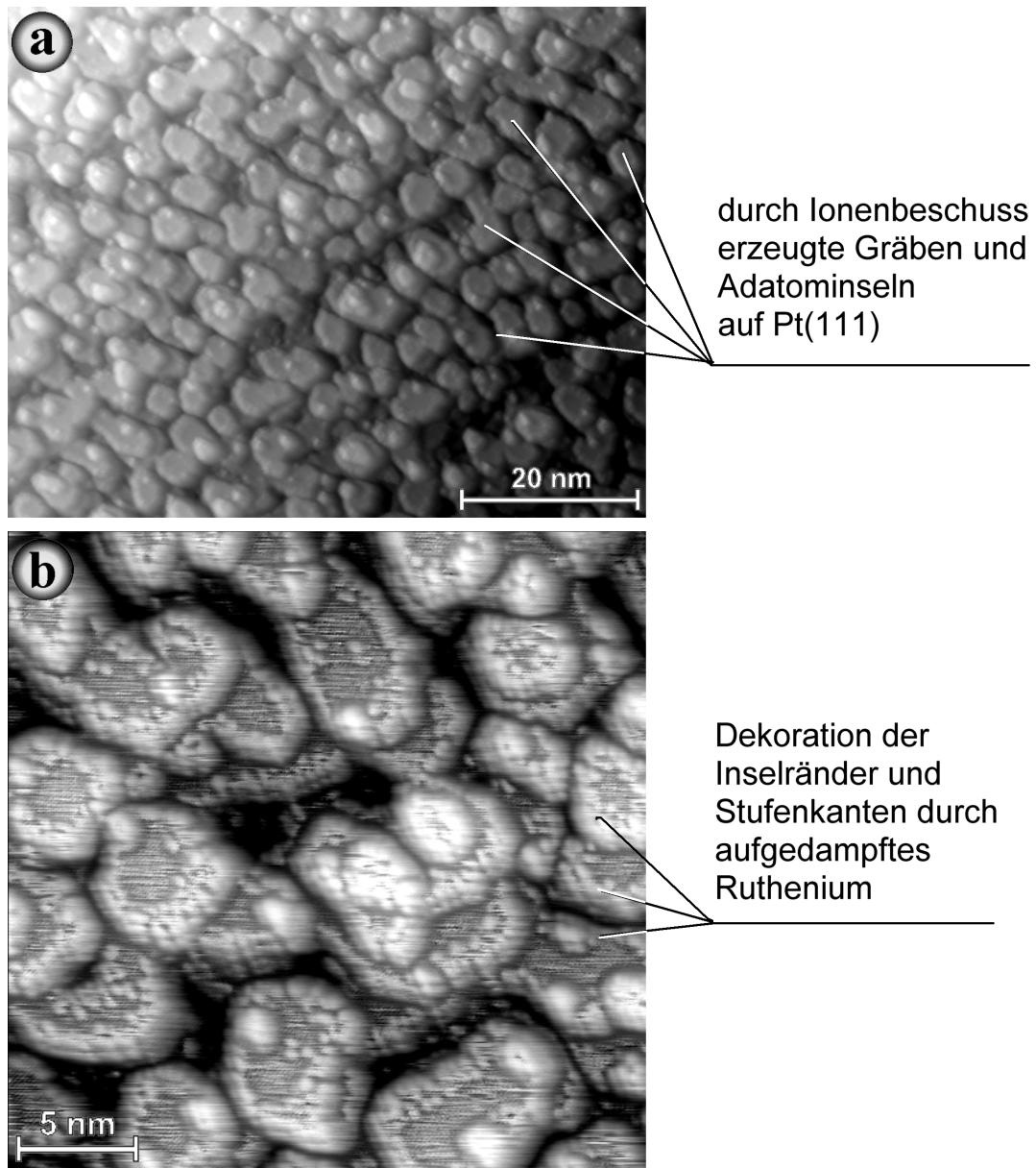
### 5.3.5 Erzeugung künstlicher Defekte vor dem Ru-Aufdampfen

#### Ionenbeschuss als Werkzeug der Oberflächengestaltung

Um großflächig und gleichmäßig eine erhöhte Defektdichte an der Oberfläche zu erzeugen, bietet sich die Behandlung mit einem Ionenstrahl an. Die bei verschiedenen Temperaturen durch  $\text{Ar}^+$ -Beschuss erzeugbaren Oberflächenmorphologien auf Pt(111) sind von Michely und Mitarbeitern bereits sehr ausführlich untersucht worden, so dass hier auf vorhandene Rezepte zurückgegriffen werden kann.<sup>[MICH911, MICH912, MICH913]</sup>

Entscheidend ist die Oberflächentemperatur und die Zahl der abgetragenen Schichten. Ein Ausheilprozess nach dem Sputtern ist in der Regel zwangsläufig nachgelagert, da zuerst der Ionenstrahl und dann die Probenheizung abgeschaltet wird. Mangels einer Möglichkeit zum Kühlen ist ein Einfrieren der Verhältnisse kurz nach dem Ionenbeschuss an unserer Anlage nicht möglich gewesen. Ergebnis ist also stets eine Oberfläche, die entsprechend der erreichten Maximaltemperatur während und nach dem Sputtern relaxiert ist. Um eine möglichst hohe Stufendichte zu erzielen, wurde die Oberfläche bei Raumtemperatur behandelt, wo Interlagentransport stark gehemmt ist, und entstehende Krater und Gräben somit noch nicht wieder von oberen Atomlagen her aufgefüllt werden.

Um jedoch eine Möglichkeit der Untersuchung der Oberfläche mit dem STM auch nach dem Aufräumen zu gewährleisten, trugen wir nur so viel Material ab, dass Inseln in der Größenordnung von etwa 5 nm Durchmesser übrig blieben. Die resultierende Morphologie im großen Maßstab ist in Abbildung 5-10 (a) zu sehen: Die vorherige Terrassenstruktur ist noch zu erahnen, jedoch sind die Terrassen jetzt als Flächen mit etwa gleich hohen Inseln zu verstehen. Beim Ionenbeschuss werden natürlich nicht selektiv die im Bild sichtbaren Gräben vertieft: kurzzeitig entstehen überall kleine Defekte, die jedoch auch bei Raumtemperatur durch die Beweglichkeit von Leerstellen (Kapitel 2.3.1) schon ausheilen können, welche zu den jeweiligen Inselrändern wandern. Interlagentransport ist hingegen während des Ausheilungsprozesses nicht in signifikantem Maß vorhanden, ebenso wenig wie das Loslösen von Atomen aus Inselrändern. Während des Sputterns selbst werden jedoch zu einem gewissen Maße Adatome erzeugt,<sup>[MICH911]</sup> welche wiederum stellenweise kleinere aber ebenfalls stabile Inseln in oberster Lage formen. Auch diese sind in Abbildung 5-10 (a) erkennbar.



**Abbildung 5-10: Präparation einer Pt(111)-Ru-Oberfläche mit einer gezielt erhöhten Zahl von Pt-Ru-Nachbarschaften. Hierfür wurden durch Ionenbeschuss bei Raumtemperatur künstlich Oberflächendefekte erzeugt (a). Danach wurde Ruthenium aufgedampft (ebenfalls bei Raumtemperatur), welches die entstandenen Stufenkanten dekoriert (b). Zur besseren Unterscheidung von Pt und Ru wurden in diesem Bild die lokalen Kontraste durch „statistical differencing“ <sup>[PRATT78, HOST96]</sup> stark angehoben. Die Rutheniumbereiche erscheinen so ein wenig „rauer“ (siehe Text).**

Daher werden die Gräben immer tiefer, während dazwischen durch ständiges Ausheilen immer noch recht flache Fragmente übrigbleiben, die dann die im Bild sichtbaren ineinander verschachtelten und aufeinander gestapelten Inseln bilden.

#### **Wachstumsverhalten des Rutheniums an defektreichen Oberflächen**

Nachfolgend wurde dann eine Rutheniummenge entsprechend der zu Abbildung 5-7 gehörenden Präparation bei Raumtemperatur auf die Probe gedampft. Wie erwartet, bildeten sich kaum Rutheniuminseln, sondern fast ausschließlich Dekorationen der vorher erzeugten Inselränder. In Abbildung 5-10 (b) wurden die lokalen Kontraste durch „statistical differencing“ <sup>[PRATT78, HOST96]</sup> stark angehoben, um eine Unterscheidung der Rutheniumdekorationen von den Inseln selbst zu ermöglichen. Bei diesem Verfahren werden lokale und

längerreichweitige Kontraste zunächst separiert und dann unter einer stärkeren Gewichtung der lokalen Komponenten zu einem neuen, künstlichen Bild addiert.

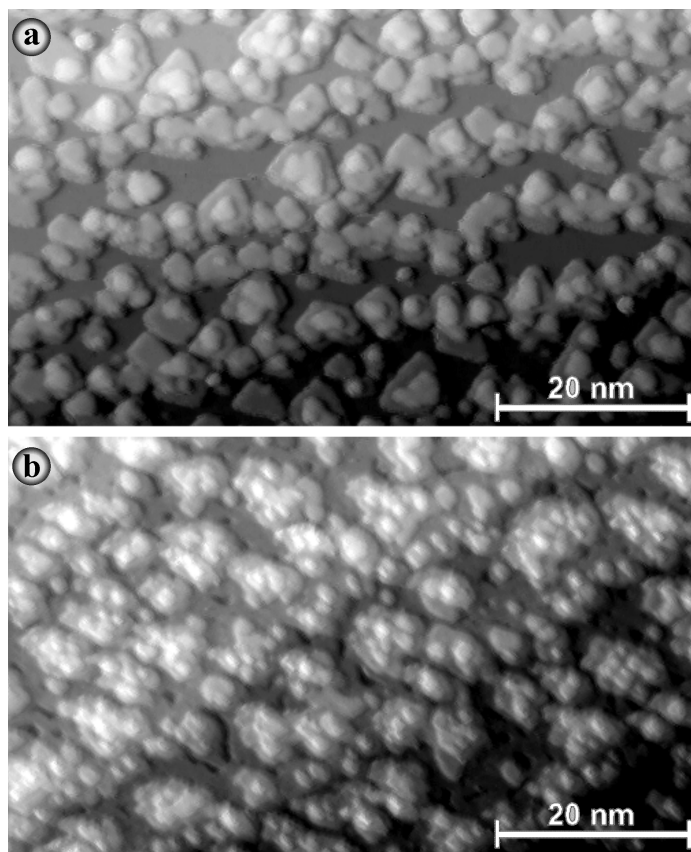
Die dekorierten Inselränder heben sich nach dieser Prozedur deutlich von den inneren Flächen ab – wendet man hingegen das gleiche Verfahren auf ein Bild an, welches vor der Rutheniumabscheidung aufgezeichnet wurde, so sieht man keine derartigen Merkmale.

Die Zahl der Pt-Ru-Grenzplätze ist bei dieser Oberfläche deutlich höher als bei reinem und ungestörtem Inselwachstum, ohne dass dies auf Kosten der Adsorptionsplätze für Methanol ginge: in der Nähe der Rutheniumstreifen sind stets noch genügend große Platinflächen vorhanden. In der Tat lassen sich an dieser Oberfläche auch deutlich höhere Stromdichten erzielen, wie sich weiter unten in der elektrochemischen Charakterisierung herausstellen wird.

### **Ionenbeschuss nach dem Rutheniumwachstum**

In diesem Zusammenhang soll noch kurz eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung künstlicher Defekte und damit einer feineren Verteilung des Rutheniums erwähnt werden: Die Oberfläche in Abbildung 5-11 (a) weist eine ähnliche Ru-Bedeckung auf wie die in Abbildung 5-7. Auf diese Oberfläche wurde bei Raumtemperatur nun für 10 sec ein Ionenstrahl (500 eV  $\text{Ar}^+$ ) gerichtet, mit einer Abtragungsrate von etwa 2 Monolagen/Minute.

Resultat dieses auch als ‚ion milling‘ bezeichneten Verfahrens ist die sehr raue Morphologie in Abbildung 5-11 (b), die durch fehlende glatte Flächen dem Tunnelmikroskop leider nur schwer zugänglich ist. Eine Unterscheidung zwischen den beiden Metallen, so wie in Abbildung 5-10 (b) ist bei diesem Bild ebenfalls nicht möglich. Die erreichbaren Stromdichten sind jedoch noch einmal etwas höher als bei allen anderen Pt(111)-basierenden Modellelektroden, wie wir weiter unten im Vergleich zeigen werden.



**Abbildung 5-11: (a) Pt(111)-Oberfläche mit etwa 30 % Ruthenium. (b) Die gleiche Oberfläche nach kurzem Ionenbeschuss bei Raumtemperatur zur Erzeugung künstlicher Defekte und zusätzlicher Pt-Ru-Nachbarschaften.**

### 5.3.6 Bildung einer glatten Pt(111)-Ru Oberflächenlegierung

#### Grundidee

Um eine möglichst feine Verteilung des Rutheniums an der Oberfläche bei gleichzeitiger Analysierbarkeit mit dem STM zu erreichen, bietet es sich an, das Ruthenium in die glatten Pt(111)-Terrassen einzubauen. Derartige Oberflächen sind durch Implantation von Pt in Ru(0001) bereits hergestellt worden,<sup>[SCHER97, MONG98]</sup> und das Verhalten von darauf adsorbiertem CO und Sauerstoff wurde im UHV untersucht. Einige der wichtigsten Ergebnisse haben wir in Abschnitt 5.1.2 bereits skizziert. Elektrochemische Charakterisierungen solcher Oberflächentypen liegen hingegen noch nicht vor.

Wie weiter oben in Abbildung 5-1 bereits angedeutet, sind bei atomar glatten Legierungen andere katalytische Eigenschaften zu erwarten. Zum einen, da die geometrische Konstellation der Oberflächenatome und somit auch der daran adsorbierten Reaktanden anders ist. Zum anderen ändern sich mit der Bindungssituation des Rutheniums auch dessen elektronische Eigenschaften.

#### Vermischung der Metalle durch thermische Behandlung?

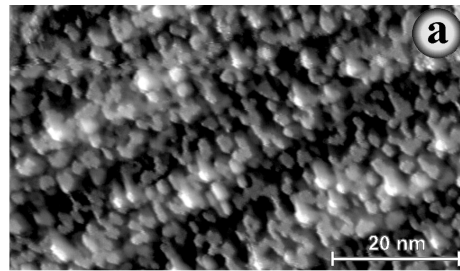
Eine einfache Möglichkeit zur Bildung einer solchen Oberflächenlegierung wäre das Aufdampfen einer dünnen Rutheniumschicht gefolgt von einem Tempersschritt, in dem die Oberfläche kurz „angeschmolzen“ und somit eine Vermischung der beiden Elemente erreicht wird. Eine solche Vorgehensweise birgt jedoch zwei Risiken: Zum einen könnte auf diese Weise Ruthenium irreversibel in das Volumen des Platinkristalls diffundieren, nur ein langanhaltender Ionenbeschuss, evtl. unter gleichzeitiger thermischer Behandlung,<sup>[SCHER97]</sup> würde die Probe danach wieder einigermaßen regenerieren. Man hätte also genau einen Versuch, und wäre dann lange damit beschäftigt, wieder ein sauberes Substrat zu erhalten.

Zum anderen ist nicht garantiert, dass sich die Materialien speziell an der Oberfläche wirklich gut vermischen, die beobachtete Bildung der doppelstöckigen Ru-Inseln beim Dünnschichtwachstum (0) ließe hier durchaus auch die Formierung größerer Körner erwarten.

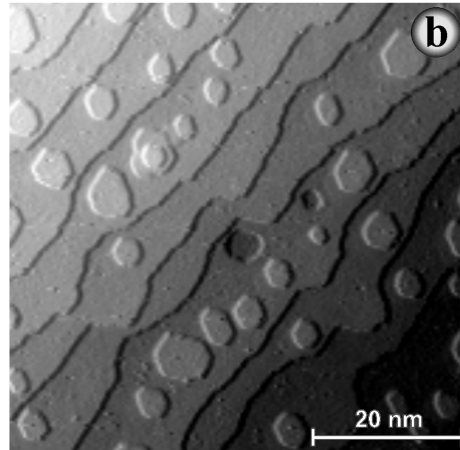
#### Kombination von Ionenbeschuss, Aufdampfen und Ausheilen

Wir sind also einen anderen Weg gegangen: analog zu der Präparation im vorangegangenen Abschnitt wurde die Oberfläche mittels Ionenbeschuss aufgeraut, diesmal jedoch ohne größere flache Stellen übrig zu lassen (Abbildung 5-12 (a)). In diese quasi aufgepflügte Oberfläche wurde dann etwa eine Monolage Ruthenium „gesät“, und nachfolgend die Probe kurz auf 820 K erwärmt. Damit konnten die Sputterdefekte ausheilen, und es bildeten sich wieder glatte Terrassen mit größeren sechseckigen Inseln und Leerstelleninseln darauf (Abbildung 5-12 (b)). Die Inseln blieben durch die verhältnismäßig kurze thermische Behandlung übrig, von der Morphologie her gibt es also etwa gleich viele Kantenplätze wie in Abbildung 5-6.

durch Ionenbeschuss  
aufgeraute Pt(111)-  
Oberfläche

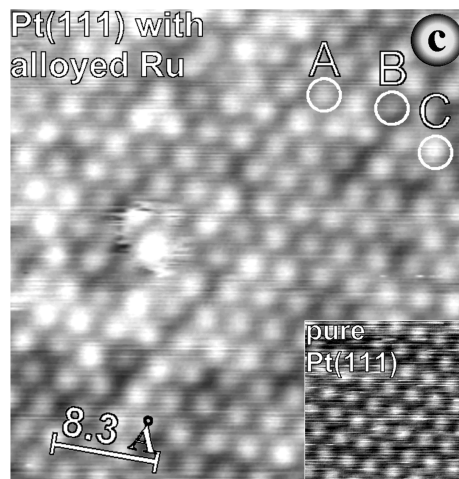


nach Aufdampfen von  
etwa 1 ML Ruthenium  
und kurzem Tempern  
auf 820 K,  
einige größere Inseln  
sind übriggeblieben



atomar aufgelöste  
Oberflächenstruktur mit  
sichtbaren chemischen  
Kontrasten durch  
PtRu-Legierungsbildung

auf reinem Pt(111) sind  
keine solchen Kontraste  
zu sehen



**Abbildung 5-12: Präparation einer Pt(111)-Ru-Oberflächenlegierung durch Aufpflügen der Pt(111)-Fläche, Einsäen von Ruthenium und thermisches Ausheilen.**

### Unterscheidung der Metalle in atomar aufgelösten STM-Bildern

Durch die Vermischung der beiden Metalle in den obersten Atomlagen erscheinen nun im atomar aufgelösten STM-Bild (Abbildung 5-12 (c)) nicht mehr alle Atome gleich hell, wie etwa im Fall von reinem Pt(111), sondern man findet ein eher „marmoriertes“ Erscheinungsbild. In der Abbildung haben wir drei prinzipiell verschiedene Helligkeiten mit A, B und C markiert. Leider ist jedoch nicht ohne weiteres eine Zuordnung einer bestimmten Helligkeit zu einer bestimmten Atomsorte möglich, da chemische Kontraste sehr stark von den jeweiligen Tunnelparametern (Tunnelspannung und Sollstrom) abhängen, vor allem aber auch vom Zustand der Tunnelspitze, über den sich kaum direkte Aussagen treffen lassen. [SCHER97, VAR99]

Dass es mehr als zwei Helligkeiten geben kann, ist aber leicht einzusehen, da eben nicht nur die oberste Atomlage inhomogen ist und somit die abgebildete elektronische Struktur auch von den tieferen Lagen her zusätzlich moduliert wird. Die tatsächliche Rutheniumkonzentration in der obersten Lage kann durch zwei Informationen abgeschätzt werden:

Zum einen wissen wir, dass sich die aufgebrachte Ru-Menge (etwa 1 ML), auf die 3-4 durch den vorhergehenden Ionenbeschuss freigelegten Atomlagen verteilte.



Damit ergäbe sich eine Konzentration von grob 25 % - 30 % Ru in jeder Lage. Zum anderen wurde natürlich eine AES-Messung durchgeführt. Ein Vergleich mit den Spektren der zuvor untersuchten Pt-Ru-Legierungen (siehe Kapitel 4) ließ auf eine Rutheniumkonzentration von etwa 20 % schließen, was mit der anderen Abschätzung durchaus verträglich ist: Durch die thermische Behandlung nach dem Aufdampfen ist eine Anreicherung von Platin an der Oberfläche zu erwarten.

Jedenfalls liegt der Ru-Anteil bei aller Ungenauigkeit in einem Bereich zwischen 10 % und 40 %, so dass nach den an UHV-präparierten Pt-Ru-Legierungen gewonnenen Ergebnissen (siehe Seite 119) eigentlich mit einer recht hohen elektrokatalytischen Aktivität für die Methanoloxidation zu rechnen wäre, zumal das Ruthenium wiederum deutlich feiner verteilt ist als im Falle der Ruthenium-Inseln bzw. -Defektdekorationsen

Leider wird sich aber im folgenden Kapitel herausstellen, dass ausgerechnet diese Art von Oberfläche viel schlechtere Ströme liefert als die meisten anderen Pt(111)-basierten Modellkatalysatoren, und vor allem das Langzeitverhalten sich von dem der anderen qualitativ unterscheidet.

### **5.3.7 Elektrokatalytische Aktivität der Pt(111)-Ru-Oberflächen**

#### **Vergleich anhand von Stromdichte-Zeit-Kurven**

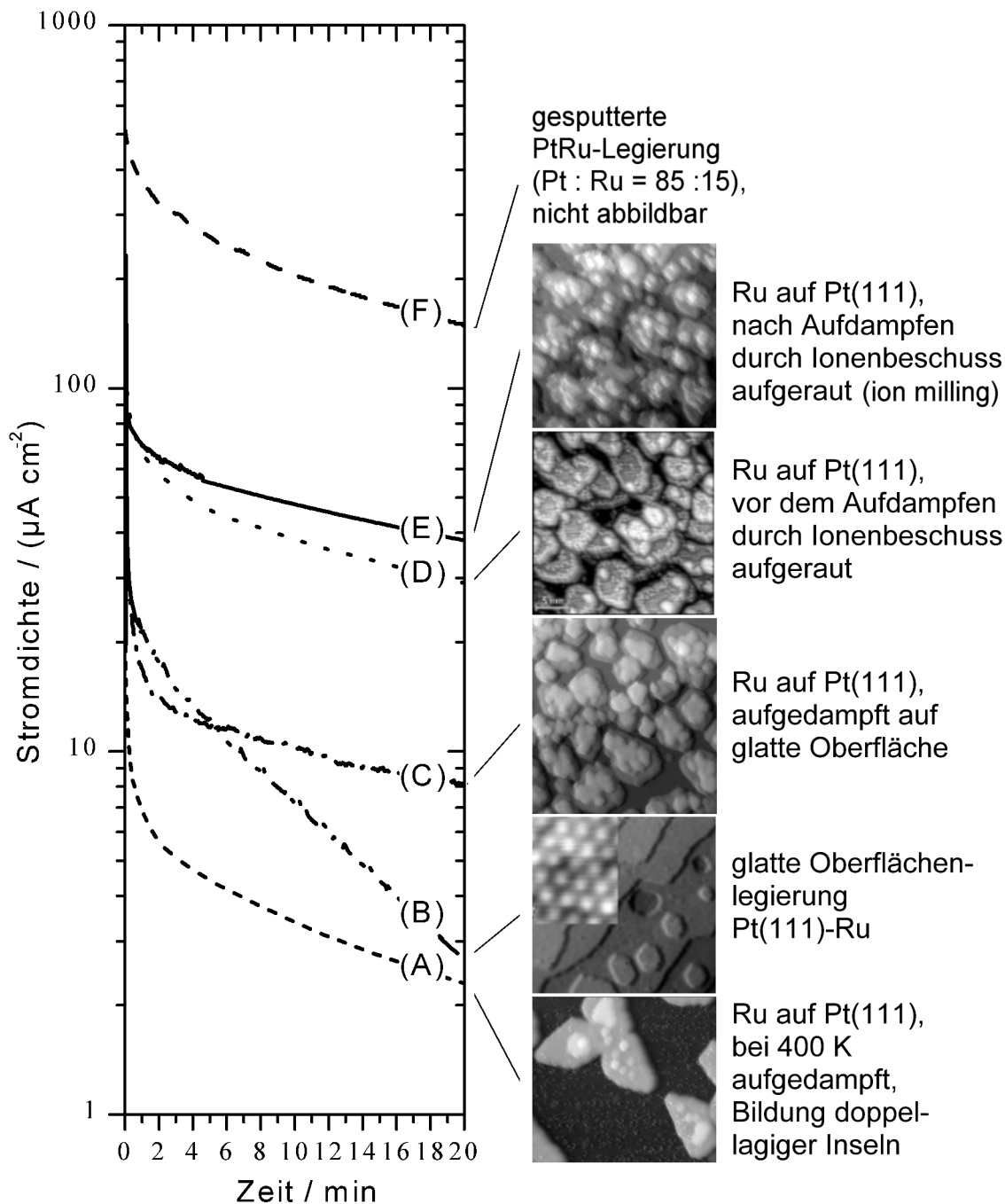
Die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Modelloberflächen wurden nach der in 3.10.9 beschriebenen Methode unter elektrochemischen Bedingungen getestet. Analog zu den an Legierungen durchgeführten Messungen wurde jeweils der zeitliche Verlauf der Stromdichte nach einem Potentialsprung von 300 mV (Immersionpotential) auf 500 mV aufgezeichnet. In Abbildung 5-13 auf der folgenden Seite sind alle j-t-Kurven inklusive der für die 85:15 Legierung (siehe Kapitel 4) erhaltenen dargestellt. Zum einfacheren Vergleich der doch sehr weit auseinander liegenden Kurven geschieht dies mit logarithmischer j-Skala.

#### **Glatte Pt(111)-Ru-Oberflächenlegierung**

Die Diskussion beginnen wir der Kontinuität halber mit Kurve B, die zu der im letzten Abschnitt vorgestellten glatten Pt(111)-Ru Oberflächenlegierung gehört. Diese Kurve fällt auf den ersten Blick aus dem Rahmen, da nicht nur der Strom sehr niedrig ist, sondern dieser nach etwa einer Minute exponentiell gegen Null zu fallen beginnt – zu erkennen am geradlinigen Verlauf im halblogarithmischen Plot. Damit wird schon an dieser Stelle klar, dass die Aktivität eines bimetallischen Pt-Ru-Katalysators nicht ausschließlich eine Frage der richtigen Stöchiometrie ist. Die Bindungssituation des Rutheniums spielt offenbar eine ebenso große, wenn nicht größere Rolle. Eingebaut in glatte Terrassen ist es jedenfalls weitgehend wirkungslos, bzw. die Oberfläche ist besonders anfällig gegenüber deaktivierenden Prozessen. Wir werden diese Diskussion weiter unten fortsetzen, zunächst soll das Verhalten der übrigen Pt(111)-Ru Modelloberflächen im „elektrochemischen Test“ erörtert werden.

#### **Elektrode mit doppelstöckigen Rutheniuminseln**

Die zu Beginn schlechteste aller Aktivitäten (Kurve A) zeigt die Oberfläche mit den rein doppelstöckigen Inseln (Abbildung 5-8). Gegen Ende wird sie jedoch offensichtlich von der glatten Legierung (B) noch unterboten, wenn man die Kurven ein wenig extrapoliert. Jedenfalls scheint auch hier nicht nur eine zu geringe Zahl von Pt-Ru-Grenzplätzen vorhanden zu sein, die doppelte Stufenhöhe des Rutheniums an diesen Grenzplätzen reduziert zusätzlich die Aktivität. Dies ist im Zusammenhang mit der beobachteten geringen Aktivität der Oberflächenlegierung auch nicht ganz überraschend: In beiden Fällen nimmt das Ruthenium an einem Pt-Ru-Grenzplatz keine niedrig koordinierte Kantenposition ein, sondern hat zusätzliche nächste Nachbarn, im Falle der Doppelstockinseln eben das Ruthenium aus der Lage darüber.



**Abbildung 5-13: Vergleich der katalytischen Aktivität der verschiedenen Modellelektrodentypen durch Stromdichte-Zeit-Kurven in 0,5 M Methanol, 0,1 M  $\text{HClO}_4$ . Eingezeichnet ist der zeitliche Verlauf der Stromdichte nach einem Potentialsprung von 300 mV auf 500 mV vs. RHE. Bis auf Kurve B sind die Stromverläufe qualitativ alle ähnlich. Nähere Erläuterungen im Text.**

#### **Oberflächen mit flachen Rutheniuminseln und -defektdekorationen**

Anders sieht es bei den im folgenden diskutierten Proben aus, begonnen mit der durch reines Inselwachstum präparierten Oberfläche aus Abbildung 5-7. Zu Beginn ist diese etwas weniger aktiv als die glatte Legierung, jedoch folgt sie dann dem in dieser Arbeit vorgestellten reziprok linearen Verlauf, der sich in halblogarithmischer Darstellung nur durch das zum Ende leicht abnehmende Gefälle bemerkbar macht (Kurve C).

Die Probe aus Abbildung 5-10, auf der durch vorherigen Ionenbeschuss die Zahl der Defekte und damit nach dem Bedampfen mit Ruthenium die Flächendichte der Pt-Ru-

Grenzplätze erhöht wurde, weist eine deutlich größere Aktivität auf, wie Kurve D zeigt. Dies war zu erwarten und ist geometrisch leicht zu begründen: der Platz auf der Oberfläche wird schlicht viel effektiver genutzt, es gibt weniger reine Platin-Flächen und weniger nicht nutzbare Ruthenium-Insel-Oberseiten. Vergleicht man den Kurvenverlauf der Kurven C und D, so sieht man im halblogarithmischen Plot lediglich eine Verschiebung, was bedeutet, dass sich beide Kurven im wesentlichen durch einen Faktor unterscheiden. Es handelt sich also bei beiden Proben um die gleiche Art reaktiver Zentren (Methanol-Adsorptionsplatz auf Pt mit angrenzender Rutheniumkante zur Entfernung der Zwischenprodukte). Auf der Probe zu Kurve D ist lediglich die Flächendichte dieser Zentren höher, der irreversible deaktivierende Prozess läuft aber mit den gleichen kinetischen Parametern ab.

Der *nachträgliche* Ionenbeschuss einer mit Ru-Inseln bedeckten Pt(111)-Fläche (Abbildung 5-11) führte zur Pt(111)-Ru-Modellfläche mit der besten Aktivität (siehe Kurve E), wenn auch mit nur geringem Abstand zur „zweitbesten Probe“. Leider sind hier die STM-Bilddaten, was eine Unterscheidung von Pt und Ru angeht, nicht besonders aussagekräftig. Offensichtlich wird aber in diesem Fall der Platz auf der Oberfläche noch effektiver genutzt, d.h. es gibt weniger reine Pt- bzw. Ru-Flächen. Darüber hinaus scheint der Kurvenverlauf tendenziell noch etwas flacher zu sein als bei den anderen Pt(111)-Ru-Flächen, was eine langsamere Deaktivierung implizieren würde. Der Unterschied ist jedoch nicht so signifikant, dass sich eine genauere Analyse lohnen würde.

### **Vergleich mit einer UHV-präparierten Pt-Ru-Legierung**

Eine deutlich höhere Stromdichte ist mit der Pt-Ru-Legierung (Kurve F, Pt:Ru=85:15, übernommen aus Kapitel 4) zu erreichen gewesen, deren Struktur sich aber unglücklicherweise prinzipiell nicht mit dem STM auf nm-Skala untersuchen lässt. Es ist aus einer Reihe von Untersuchungen (z.B. mittels FTIR,<sup>[IWA00]</sup> siehe Kapitel 6.2) bekannt, dass sich auf solchen Oberflächen beide Metalle sehr fein vermischen und es keine dominierende Population größerer Körner des einen oder anderen Metalls gibt. Entscheidend für die Aktivität ist aber nach den Erkenntnissen, die an der glatten Oberflächenlegierung gewonnen wurden, vor allem auch das Vorhandensein von Defekten und Adatomen bzw. Adatominseln, die in unserem Fall durch den Ionenbeschuss entstanden sind. Natürlich ist es möglich, dass dieser Aspekt auf anderen Kristallfacetten als den (111)-Flächen weniger entscheidend ist, d.h. es könnte durchaus aktive, atomar glatte Pt-Ru-Oberflächen geben, aber eben mit anderen Orientierungen.

### 5.3.8 Strukturelle Aspekte der Pt-Ru-Modelloberflächen im Überblick

#### Rolle der Kantenposition des Rutheniums

Es hat sich gezeigt, dass das Vorhandensein von Oberflächendefekten mit niedrig koordinierten Atomen entscheidend für die katalytische Aktivität einer Pt-Ru-Elektrode bei der Methanolelektrooxidation ist. Vor allem für die Rutheniumatome, welche den Sauerstoff für die vollständige Oxidation der Zwischenprodukte liefern, scheint dieser Aspekt von besonderer Bedeutung zu sein. Zwei Aspekte können hier eine Rolle spielen: zum einen ist in an niedrig koordinierten Oberflächenatomen aufgrund elektronischer Effekte generell ein verändertes Adsorptionsverhalten zu beobachten, so wurde beispielsweise im UHV eine bevorzugte Bindung von Wasser an den oberen Stufenkanten auf Pt(111)-Flächen nachgewiesen,<sup>[MORG96]</sup> ferner gibt es, wie theoretische Betrachtungen zeigten,<sup>[HAMM97]</sup> eine deutlich festere Bindung von CO-Molekülen an Kantenatome als an solche in glatten Flächen. Beide Aspekte sind für den Reaktionsablauf von Bedeutung. Außerdem bieten Stufenkanten andere geometrische Konstellationen der adsorbierten Reaktanden an, die ebenfalls zu einer höheren Reaktivität führen können. Aufgrund der vorliegenden Daten allein sind jedoch noch keine Rückschlüsse auf die im Falle der Methanoloxidation entscheidenden Mechanismen möglich.

Ob hier unmittelbar die Geometrie und dadurch die resultierende Konstellation der Reaktanden (z.B. CO und OH) entscheidend ist, oder vielleicht eine durch die Stufensituation bedingte Veränderung der Elektronenzustände hier Wirkung zeigt, die beispielsweise zu einer stärkeren Bindung von CO an Stufenkanten von Pt(111) führt,<sup>[HAMM97]</sup> kann aber allein aufgrund der elektrochemischen Messdaten nicht festgestellt werden.

Eine Analogie zeigt sich beim Vergleich mit dem in Kapitel 2.1.4 vorgestellten bimetalischen Katalysatortyp Pt-Sn. Auch hier konnten für die Methanoloxidation Aktivitätssteigerungen durch Zinn in Form von Adatomen auf Platinflächen erzielt werden. Die glatten Flächen einer Pt<sub>3</sub>Sn-Legierung brachten hingegen keine große Verbesserung gegenüber reinem Platin.<sup>[WANG96, ROSS98]</sup>

Die in Kapitel 5.1.2 zitierten Resultate zur CO-Oxidation an Pt(111)-Flächen in der Gasphase (Stufen sind eher störend) scheinen also unter rein strukturellen Gesichtspunkten im Widerspruch zu den von uns gewonnenen Erkenntnissen für Pt-Ru-Oberflächen zu stehen, bei denen gerade die Anwesenheit von Stufen nötig zu sein scheint. Ob dies jedoch aber für die Reaktion von reinem CO auch so ist, müsste durch entsprechende Experimente an den jeweiligen Oberflächentypen zuerst noch geklärt werden.

Die für Pt(111) gewonnenen Erkenntnisse zur Rolle von Stufen ließen sich dort leicht durch die stärkere Bindung des adsorbierten Sauerstoffs an Kantenplätzen erklären. Im Falle von Ruthenium, welches auf unseren Modellelektroden den Sauerstoff liefert, ist die Situation schon aber allein aufgrund der Tatsache verschieden, dass es sich bei dem aktiven sauerstoffhaltigen Adsorbat nach heutigem Kenntnisstand nicht um reinen Sauerstoff, sondern vielmehr um OH handelt.<sup>[ROSS98, IWA00]</sup> Eine Studie mit Pt-Einkristallen verschiedener Stufendichte, deren Stufen mit Ru dekoriert werden, könnte hier allerdings noch mehr Klarheit über die genaue Rolle der Stufen beim System Methanoloxidation an Pt(111)-Ru bringen.

#### Qualitative Ähnlichkeit der meisten Stromdichte-Zeit-Kurven

Diejenigen Oberflächen unserer Messreihe, die bei Raumtemperatur präpariert wurden, unterscheiden sich voneinander in den während der Methanoloxidation bei festem Potential aufgezeichneten Stromdichte-Zeit-Kurven im wesentlichen um einen Faktor. Das Langzeitverhalten hat den gleichen reziprok linearen Charakter, den auch die entsprechenden für gesputterte Pt-Ru-Legierungen aufgezeichneten Kurven zeigen (Kapitel 4).

Man kann also annehmen, dass die lokalen reaktiven Zentren für die nur linear verschiedenen Elektrodentypen identisch sind, was nicht nur die STM-Daten nahe legen, sondern auch durch den - linear bereinigt - gleichen zeitlichen Verlauf der Deaktivierung anzunehmen ist. Die lokalen Prozesse laufen identisch ab, nur eine Oberfläche hat eben eine höhere Flächen-dichte an reaktiven Zentren als die andere. Genauere Betrachtungen hierzu in Abschnitt 5.3.9.

### **Abweichendes Verhalten bei thermisch relaxierten Proben**

Aus dieser Reihe fallen diejenigen zwei Oberflächentypen, die zusätzlich durch thermische Behandlung modifiziert wurden. Zunächst die Präparation, die zu den rein doppelstöckigen Inseln geführt hat (siehe auch Abbildung 5-8): die zugehörige Kurve zeigt insgesamt vergleichsweise geringe Stromdichten, ferner ist der relative Stromabfall auch etwas schneller als für die anderen Oberflächentypen. Es liegt nahe, die kleinere Stromdichte der aufgrund der geringeren Inseldichte ebenfalls verringerten Zahl von Pt-Ru-Grenzplätzen zuzuschreiben. Der schnellere relative Abfall ist aber mit großer Wahrscheinlichkeit eine Folge der veränderten Stufen- und Inselgeometrie, d.h. der Tatsache, dass die Rutheniumkanten doppelte Höhe haben. Damit ist das Ruthenium, welches sich in unmittelbarer Nachbarschaft zum Pt-Substrat befindet, höher koordiniert als im Falle der bei Raumtemperatur gewachsenen Oberflächen, und es hat dementsprechend andere elektronische Eigenschaften. Die so gebildeten reaktiven Zentren scheinen einer etwas schnelleren Langzeitdeaktivierung zu unterliegen als die bei Raumtemperatur präparierten, jedoch liegt *qualitativ* immer noch eine (langsame) Stromabnahme in zweiter Ordnung wie bei den anderen Oberflächen vor.

Dies ist jedoch nicht mehr so im Falle der glatten Oberflächenlegierung, welche in Abbildung 5-12 vorgestellt wurde. Hier fällt der Strom exponentiell ab, d.h. er folgt einer anderen Differentialgleichung, in welche die aktuelle Aktivität in der ersten Potenz eingeht. Für große Zeiten bedeutet dies *de facto* einen schnelleren Abfall.

Zu klären bleibt, ob es sich in allen Fällen um den gleichen deaktivierenden Prozess handelt, dem auf veränderter Substratgeometrie eine andere Kinetik zu Grunde liegt, oder ob ein anderer, schnellerer Vergiftungsprozess das Geschehen dominiert.

## **5.3.9 Normierter Vergleich der verschiedenen Oberflächentypen**

### **Motivation**

Man kann die zum Stromabfall führende Deaktivierung der reaktiven Zentren analog dem radioaktiven Zerfall betrachten. Ohne den genauen Prozess bisher zu kennen, wissen wir, dass die Zentren der Reihe nach deaktiviert werden, und zwar in jedem infinitesimalen Zeitintervall mit einer Rate, die zum *Quadrat*\* der noch vorhandenen Zentren proportional ist. Dies folgte unmittelbar aus der mathematischen Form der Stromdichte-Zeit-Kurven, die in Abschnitt 4.3 aufgeschlüsselt wurde.

Will man jetzt den Deaktivierungsprozess besser verstehen, so kann man die Methanol-oxidation selbst als Sonde für die Zahl der noch aktiven Zentren ansehen – wir nehmen den Strom als hierzu proportional an. Da wir uns jetzt speziell für die relative zeitliche Abnahme der reaktiven Zentren interessieren, sollte man diese losgelöst vom resultierenden Strom betrachten.

### **Darstellung**

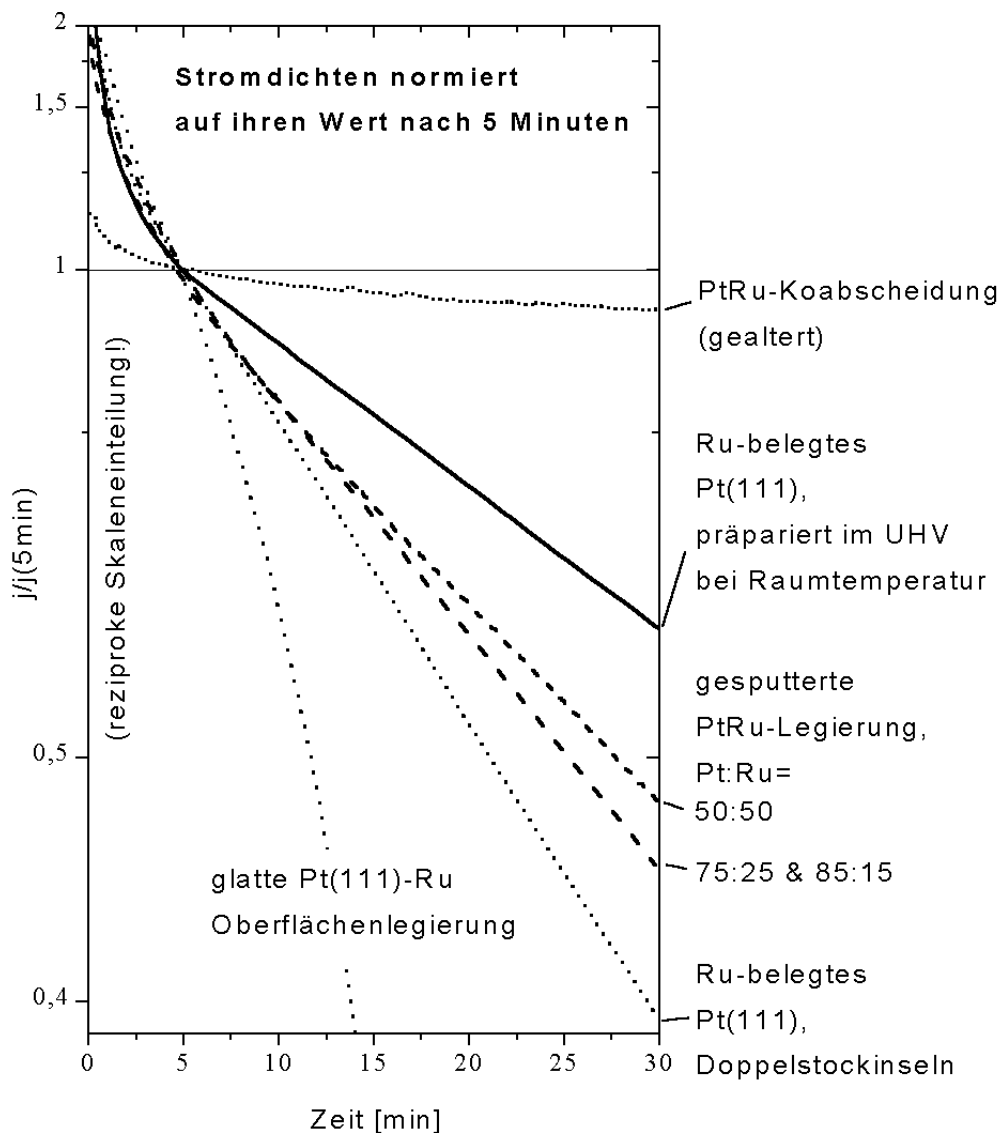
Alle Stromdichte-Zeit-Kurven haben wir zur Normierung durch ihren Wert nach 5 Minuten dividiert, wobei dieser Zeitpunkt gewählt wurde, um keine zu großen Verfä-

---

\* Hier liegt natürlich der feine Unterschied zum radioaktiven Zerfall, bei dem die Rate linear von der verbliebenen Population abhängt.

schungen durch den jeder Kurve anfänglich überlagerten exponentiellen Abfall zu erhalten. Zur Darstellung der resultierenden Kurven in Abbildung 5-14 wurde wieder eine reziproke y-Skala verwendet, wie im Anhang beschrieben, weil auf diese Weise das reziprok lineare Verhalten am anschaulichsten wiedergegeben wird.

Interessanterweise führt die Normierung dazu, das ganze Scharen von Stromdichte-Zeit-Kurven plötzlich deckungsgleich werden, und damit eine einzige das Verhalten einer bestimmten „Familie“ von Oberflächen zu repräsentieren vermag. Aus diesem Grund sind in Abbildung 5-14 nur jeweils Vertreter signifikant unterschiedlicher Oberflächentypen gegenübergestellt.



**Abbildung 5-14: Normierter oder „aktivitätsbereinigter“ Vergleich verschiedener Strom-Zeit-Verläufe. Durch Division der ursprünglichen Stromdichte-Zeit-Kurven durch ihren jeweils eigenen Wert bei 5 min erhält man das Abfallverhalten in isolierter Form, unabhängig von der anfänglichen Gesamtaktivität der einzelnen Probestypen. Zur Linearisierung der Kurven wurde eine reziproke Skalierung verwendet wie im Anhang beschrieben. Es lassen sich für die verschiedenen Elektrodenarten unterschiedliche Gefälle feststellen.**

### **Gegenüberstellung des relativen Verhaltens verschiedener Oberflächentypen**

Die beiden gesputterten Pt-Ru-Legierungen mit weniger Ruthenium unterscheiden sich z.B. nur unwesentlich, repräsentativ wurde wieder der zur 85:15-Legierung gehörende Datensatz eingetragen. Die 50:50-Legierung hingegen ist sogar etwas flacher, was bedeutet, dass die Population der reaktiven Zentren, obwohl insgesamt geringer, langsamer abnimmt. Die Anwesenheit von mehr Ruthenium wirkt sich unter diesem Aspekt also offenbar positiv aus. Wiederum flacher ist das Verhalten der bei Raumtemperatur auf Pt(111)-Basis präparierten Oberflächen, hier könnte ebenfalls das Vorhandensein größerer Ru-Inseln günstig für die Langzeitstabilität der Oberfläche sein.

Allem Anschein nach gilt dies aber nicht, wenn die Inseln ihre (thermodynamisch offenbar bevorzugte) Doppelstöckigkeit einnehmen, wie der zugehörige Kurvenverlauf zeigt. Den flachsten Abfall zeigt hingegen ein Oberflächentyp, der erst in Kapitel 6 behandelt werden wird: eine sehr raue, elektrochemische Koabscheidung.

Stromdichte-Zeit-Kurven bei 500 mV (2 M Methanol, 0,1M HClO<sub>4</sub>) zeigen für eine derartige Elektrode, wenn sie frisch präpariert wurde, über viele Stunden einen nahezu horizontalen Stromverlauf. Alterung oder strukturelle Modifikation (z.B. durch Ionenbeschuss) führen allerdings dazu, dass auch solche Oberflächen der Deaktivierung unterliegen, die sich in einem, wenn auch sehr langsamen, reziprok linearen Stromabfall zeigt. Für diesen Oberflächentyp gilt damit: die Flächendichte der reaktiven Zentren und damit der Strom sind erwartungsgemäß (allein aufgrund der Rauigkeit) hoch, die Population der reaktiven Zentren fällt darüber hinaus aber wesentlich langsamer ab als bei den anderen, glatteren Modellelektroden.

### **Strukturbedingte Unterschiede im Deaktivierungsverhalten**

Wie man sieht, gibt es, von den erzielbaren Stromdichten einmal abgesehen, auch noch deutliche qualitative Differenzen zwischen den verschiedenen Typen von Pt-Ru-Modelloberflächen. Die Art und die Geschwindigkeit, mit der ihre Aktivität, d.h. die Zahl der noch aktiven reaktiven Zentren abnimmt, werden stark von der jeweiligen Struktur der Oberfläche beeinflusst. Handelt es sich bei diesem Prozess beispielsweise um die Bildung eines recht stabilen Zwischenproduktes, so kann diese durch entsprechende Veränderungen der geometrischen und elektronischen Struktur der hierfür verantwortlichen reaktiven Zentren erschwert bzw. erleichtert werden. Auch für diesen unerwünschten Prozess wirkt die Oberfläche somit als Katalysator.

Die Zusammensetzung der Oberfläche scheint für das *qualitative* Langzeitverhalten nicht ganz so entscheidend zu sein wie die Struktur, wie man am praktisch ununterscheidbaren normierten zeitlichen Verhalten derjenigen Pt(111)-basierenden Oberflächen sieht, die sich in der lokalen Pt-Ru-Konfiguration ähneln. Ändert man diese, z.B. durch thermische Behandlung, so wird der Abfall schneller bzw. sogar exponentiell.

Entscheidender ist natürlich unter dem Gesichtspunkt der praktischen Anwendung von Pt-Ru-Katalysatoren die Frage, wie idealerweise eine Oberfläche auszusehen hat, auf der die deaktivierenden Prozesse unterbunden sind. Wichtiges Bindeglied sind hier die im Labor hergestellten elektrochemischen Koabscheidungen von Platin und Ruthenium, die in Kapitel 6 noch näher betrachtet werden.

### **5.3.10 Strukturelle Veränderungen als Ursache für den Stromabfall?**

#### **Grundidee**

Natürlich laufen alle Betrachtungen und Überlegungen der vorangegangenen Abschnitte immer auf die gleiche Frage hinaus: welche Vorgänge führen überhaupt zur irreversiblen Deaktivierung der Oberfläche, und worin unterscheidet sich eine zu Beginn aktive von einer nach langer Zeit weitgehend inaktiven Pt-Ru-Elektrode? Wir haben in diesem Abschnitt

gezeigt, dass die Struktur der jeweiligen Oberfläche eine entscheidende Rolle sowohl für die Aktivität wie auch für deren zeitliche Abnahme spielt. Dabei sollte man keinesfalls die Möglichkeit außer Acht lassen, dass es sich beim Deaktivierungsvorgang selbst um eine Umordnung der Oberfläche hin zu weniger aktiven geometrischen Konstellationen handeln könnte. Immerhin haben wir ja gezeigt, dass eine thermische Behandlung, welche zu einer Diffusion der Oberflächenatome in thermodynamisch günstigere Geometrien führt (Doppelstockinseln, glatte Oberflächenlegierung) stets zu einer deutlich weniger aktiven Oberfläche führte.

### **Bekannte Relaxationsprozesse und -charakteristiken an Festkörperoberflächen unter verschiedenen Bedingungen**

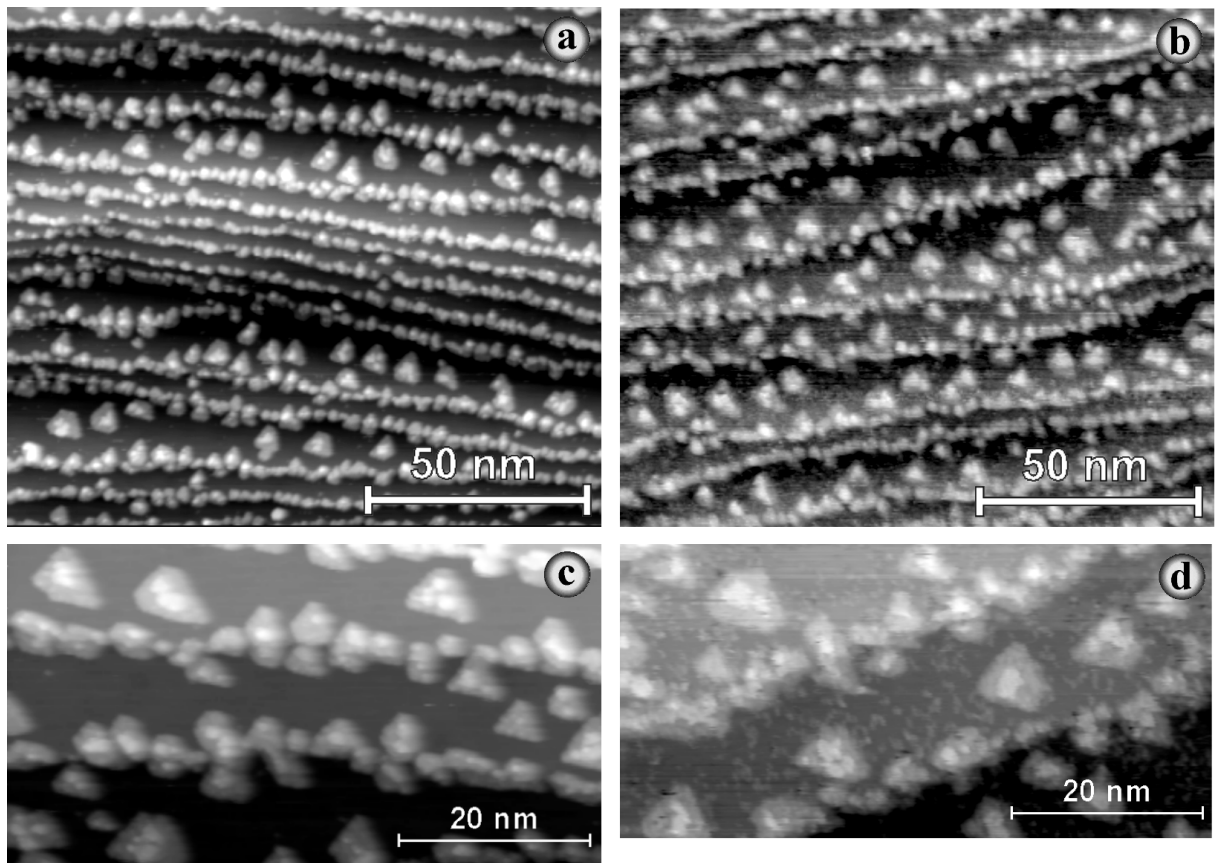
Velasco et al. [ALON90, VEL96, VEL98, VEL99] haben die Umstrukturierung rauer polykristalliner Platinoberflächen als Funktion der Zeit bei verschiedenen Potentialen untersucht und festgestellt, dass die effektive Oberfläche (gemessen durch Ladungsintegration im zyklischen Voltammogramm) mit der Zeit abnimmt. Die bei verschiedenen Potentialen unterschiedlichen Geschwindigkeiten dieses Prozesses wurde den jeweiligen Belegungen mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff (oder OH) zugeschrieben. Adsorbate dienen Oberflächenatomen als Bindungspartner (siehe auch Abschnitt 2.3.1), und können so vor allem auch deren Bindung zum Substrat schwächen. Damit sind in elektrochemischer Umgebung unter Umständen Diffusionsprozesse aktiviert, die bei der entsprechenden Temperatur beispielsweise im UHV keine Rolle spielen. Das für die Umordnung von polykristallinem Platin gefundene Zeitgesetz ( $\text{Rauigkeit}^{-1} \sim t^{1/4}$ ) ist zwar in unseren Daten nicht wiederzufinden, allerdings könnten es in unserem Falle ja auch andere Prozesse sein, die sich in der zeitlichen Stromabnahme bemerkbar machen.

Es ist jedoch zu bedenken, dass in unseren Langzeitexperimenten (Abbildung 4-8) eine Abnahme der Stromdichte um bis zu einem Faktor zehn, bei gleichbleibender reziproker Charakteristik beobachtet wurde. Eine derartige Abnahme der wahren Oberfläche allein durch Ausheilprozesse ist für die in unseren Experimenten verwendeten verhältnismäßig glatten Ausgangsoberflächen kaum wahrscheinlich.

### **Stabilität von Rutheniuminseln als Sonde**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zur Klärung der Frage nach der strukturellen Stabilität der verwendeten Modelloberflächen einige erste Experimente durchgeführt. Zeitliche Veränderungen der Struktur lassen sich am besten an den Pt(111)-Ru-Oberflächen studieren. Das Augenmerk sollte auf Form und Dichte der Rutheniuminseln vor und nach der Methanoxidation (über einen hinreichend langen Zeitraum) liegen, sowie auf eventuelle Veränderungen der Stufendekorationen. Mögliche Prozesse wären Inselkoaleszenz, also das Zusammenlaufen von Inseln hin zu größeren Strukturen<sup>[MORG99]</sup> (Ostwald-Reifung) bzw. Anlagerung an die Stufenkanten, oder aber, im Falle unserer Oberflächen ebenso wahrscheinlich, die Bildung von rein doppellagigen Inseln durch Aktivierung der Umlagerung von Rutheniumatomen der unteren Inselschicht hinauf in die obere.





**Abbildung 5-15: Morphologie einer Pt(111)-Ru-Oberfläche vor (a, c) und nach (b, d) 50 min bei 500 mV in 0,5 M Methanol, 0,1 M HClO<sub>4</sub>. Wie man sieht, bleibt die Morphologie unter den Reaktionsbedingungen im wesentlichen unverändert. Jedoch sind nach der elektrochemischen Behandlung leichte Kontaminationen an der Oberfläche festzustellen, vermutlich Kohlenstoff.**

Wir präparierten also im UHV eine Oberfläche mit einer nicht zu hohen Ru-Inseldichte, um eine Untersuchung vor allem nach der elektrochemischen Behandlung nicht unnötig zu erschweren. Abbildung 5-15 (a) und (c) zeigen die resultierende Morphologie kurz nach der Präparation. Die Probe wurde dann in die Schleuse gebracht und dort, wie in Abschnitt 5.2.5 beschrieben, bei 500 mV in 0,5 M Methanol und 0,1 M HClO<sub>4</sub> für 50 min gehalten. Danach wurde sie in der Schleuse mit klarem Wasser abgespült und wieder zurück in die UHV-Kammer transferiert. Die dort nachfolgend aufgenommenen STM-Bilder (Abbildung 5-15 (b) und (d)) zeigen von der Morphologie der Oberfläche her keine signifikanten Unterschiede zum frisch präparierten Zustand: Auch auf den schmalen Terrassen hat es keine Anlagerung der Rutheniuminseln an die Stufenkanten gegeben, größere Inseln sind ebenfalls nicht zu sehen. Die Belegung der zweiten Atomlage hat auch nicht sichtbar zugenommen. Eine globale Umstrukturierung hat es somit nicht gegeben, zumindest dieser Typ von Modelloberfläche ist unter den elektrochemischen Reaktionsbedingungen also als morphologisch stabil anzusehen.

#### **Andere Veränderungen der Oberfläche nach den Rücktransfer**

Was hingegen auffällt, ist die recht hohe Bedeckung mit flachen Adsorbaten, ähnlich dem adsorbierten Kohlenstoff, wie er bei unzureichend gereinigten Pt(111)-Substraten zu beobachten war (vgl. Seite 48). Es ist auch nicht unwahrscheinlich, dass es sich hierbei in der Tat um atomaren Kohlenstoff handelt, jedoch kann allein aufgrund der vorliegenden experimentellen Daten nicht eindeutig auf dessen Ursprung geschlossen werden. Die Adsorbate können sowohl ein Zwischenprodukt bei der Methanolveroxydation oder aus einem solchen hervorgegangen sein, als auch schlicht eine Verunreinigung aus der Gasphase vor oder nach

dem elektrochemischen Experiment. Der unter letzterem Gesichtspunkt problematische Moment ist der des Abpumpens der Schleuse beim Rücktransfer. An den Kammerwänden haften viele organische Moleküle, vor allem wenn die Schleusenkammer selbst als Umgebung für elektrokatalytische Tests gedient hat. Kritisch sind vor allem die Bereiche nahe der Probenoberfläche, wie z.B. der Probenhalter aus Tantal und das Probenträgerplättchen aus Platin. Zwar ist die Oberfläche der Probe selbst während des beginnenden Abpumpvorganges noch durch einen Wasserfilm geschützt, dieser verdampft jedoch nach wenigen Sekunden ebenfalls, so dass die Probe dann ungeschützt einer „Wolke“ aus allen flüchtigen Adsorbaten ihrer Umgebung ausgesetzt ist. Auch reichern sich an der Probenoberfläche alle weniger flüchtigen Kontaminationen aus jenem Wasserfilm an. Der mittlere Vakuumbereich, in welchem die freie Weglänge desorbierender Moleküle noch nicht in der Größenordnung von Metern liegt, ist besonders gefährlich, weil darin durch zwischenmolekulare Stöße auch Kontaminationen auf die Oberfläche gelangen können, die eigentlich außerhalb ihrer Sichtlinie entstammen.

Auger-Analysen an rücktransferierten Proben sind durchgeführt worden, jedoch ist deren Auswertung nicht unproblematisch. Die Peaks von Ruthenium und Kohlenstoff überlappen sich teilweise, so dass die Detektion geringer Kohlenstoffmengen auf rutheniumbedeckten Oberflächen schwierig ist. Abhilfe konnte hier teilweise das Fitverfahren schaffen, welches bereits in Abbildung 5-3 zur Anwendung kam. Trotzdem zeichnete sich kein einheitliches Bild ab: die detektierte Kohlenstoffmenge schwankte stark, und es kam vor, dass es für eine weniger deaktivierte Probe (z.B. nach nur kurzer Methanoxidation) stärker war als für eine mit bereits stärkerem Aktivitätsverlust.

Fazit dieser Überlegungen: Nach dem Rücktransfer vorgefundene Kontaminationen der Oberfläche müssen nicht zwangsläufig Resultat der elektrochemischen Experimente selbst sein, und können daher auch nicht ohne weiteres mit den zu identifizierenden Deaktivierungsprozessen assoziiert werden.

## 5.4 Zusammenfassung Kapitel 5

In diesem Kapitel wurden Modellelektroden durch Belegung von Pt(111)-Flächen mit Ruthenium präpariert, um detailliertere Informationen zum Zusammenhang zwischen Oberflächenmorphologie und katalytischer Aktivität erhalten zu können. Wichtigstes Analyseinstrument war das Rastertunnelmikroskop im UHV.

Wir konnten in einem stichprobenartigen Experiment zeigen, dass auf Pt(111) aus  $\text{RuCl}_3$  ohne Potentialkontrolle abgeschiedene Rutheniumcluster auch mechanisch noch nicht stabil sind, wenn die Oberfläche nicht mit dem für die elektrokatalytische Aktivierung bekanntermaßen notwendigen Reduktionsschritt bei niedrigen Potentialen behandelt wurde. Die Spitze des Tunnelmikroskops tritt mit den Clustern in Wechselwirkung und reiht sie zu länglichen Inseln auf.

Im Hauptteil des Kapitels untersuchten wir Pt(111)-Flächen, die im UHV mit Ruthenium durch Aufdampfen belegt wurden. Dabei stellte sich heraus, dass Ruthenium ein ungewöhnliches Wachstumsverhalten zeigt, indem es bei 400 K ausschließlich Inseln mit einer Höhe von *zwei* Kristalllagen bildet. Ein solches Verhalten ist bereits für Kobalt auf Gold(111) sowie auf Kupfer(111) beobachtet worden, und es wurden in diesem Kapitel einige Überlegungen über eventuell gemeinsame Ursachen des Phänomens angestellt. Die Untersuchung des Wachstums von Ruthenium auf Pt(111) könnte zeigen, ob es gewisse Gesetzmäßigkeiten für das Auftreten dieses Wachstumsphänomens gibt.

Wir stellten ferner einige Überlegung zu möglichen Kombinationen von kinetischen Parametern an, die zu dem beobachteten Verhalten führen und es oberflächendynamisch erklären könnten.

Wichtiger im Rahmen der Fragestellungen dieser Arbeit sind jedoch die strukturabhängigen elektrokatalytischen Eigenschaften von Pt(111)-Ru-Flächen. Vor diesem Hintergrund variierten wir systematisch mit Ionenbeschuss und thermischer Behandlung die Oberflächenmorphologie des Platins vor und nach dem Bedampfen mit Ruthenium und bildeten die resultierenden Oberflächen auf verschiedenen Skalen mit dem STM ab. Danach konnten diese in der Inertgasatmosphäre der Schleusenkammer mit Hilfe der eigens konstruierten elektrochemischen Miniaturzelle auf ihre elektrokatalytischen Eigenschaften bei der Methanoloxidation hin getestet werden.

Dabei konnten im Einklang mit der Erwartung durch gezielte Erhöhung der Pt-Ru-Grenzplätze die erreichbaren Stromdichten ebenfalls gesteigert werden. Entscheidend war dabei aber die Bindungsposition des Rutheniums. Glatte Oberflächenlegierungen zeigten nämlich, trotz recht gleichmäßiger Verteilung der beiden Metalle, eine deutlich *schlechtere* Aktivität als alle anderen Elektrodentypen der Messreihe. Dies zeigt, dass die Bindungsposition der Substratome auch hier eine zentrale Rolle für die katalytischen Effekte spielt. Ob dies mit der Struktur direkt oder eher mit den damit verknüpften elektronischen Eigenschaften des Metalls und/oder der Adatome zusammenhängt, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Alle Elektroden bis auf die Oberflächenlegierungen zeigten das für *gesputterte* Legierungen in Kapitel 4 entdeckte reziprok lineare Verhalten beim Stromabfall. Um diesen Stromabfall besser verstehen zu lernen, haben wir die entsprechenden Kurven „strombereinigt“ aufgetragen, d.h. sie wurden durch ihren eigenen Wert nach 5 Minuten dividiert. Dabei stellte sich überraschenderweise heraus, dass dadurch die Kurven vieler Proben fast deckungsgleich wurden. Daraus ist zu schließen, dass sich diese Proben im wesentlichen der Flächendichte ihrer reaktiven Zentren unterscheiden, was zu verschiedenen hohen Strömen bei prinzipiell gleichem Deaktivierungsverhalten führt.

Wichtig ist allerdings die Tatsache, dass nicht *alle* normierten Stromkurven deckungsgleich sind. Denn das bedeutet, dass es Elektroden gibt, die relativ gesehen deutlich schneller deaktiviert werden, wie z.B. die Oberflächenlegierung, aber auch solche, bei denen der Strom, wenn überhaupt messbar, dann doch deutlich langsamer abfällt. Diese Effekte müssen

ebenfalls strukturellen Ursachen zugeschrieben werden. Damit haben wir zwei eindeutig *strukturensensitive* Prozesse an der Oberfläche. Der erste ist, wie sich wieder einmal bestätigt hat, die Methanoxidation selbst. Der deaktivierende Prozess, den wir leider immer noch nicht kennen, ist jedoch ebenfalls struktursensitiv.

Über einen strukturellen Ansatz könnte es also auch gelingen, die Balance zwischen beiden Prozessen möglichst in Richtung Methanoxidation zu verschieben.

Dass es sich bei den deaktivierenden Vorgängen vermutlich nicht um eine morphologische Relaxation der Oberfläche aufgrund adsorbatinduzierter erhöhter Adatommobilität handelt, zeigte im vorletzten Abschnitt des Kapitels ein UHV-STM-Experiment zur strukturellen Stabilität von Rutheniuminseln unter Reaktionsbedingungen.

Die Tatsache, dass der Oberflächentyp mit der langsamsten *relativen* Deaktivierung eine sehr *raue* Pt-Ru-Koabscheidung (siehe Kapitel 7) ist, spricht ebenfalls gegen eine Deaktivierung durch strukturelle Relaxation, denn diese müsste gerade bei derartigen Oberflächen *relativ* gesehen deutlich schneller ablaufen.

## 6 in-situ-FTIR-Ergebnisse für einige Modelloberflächen

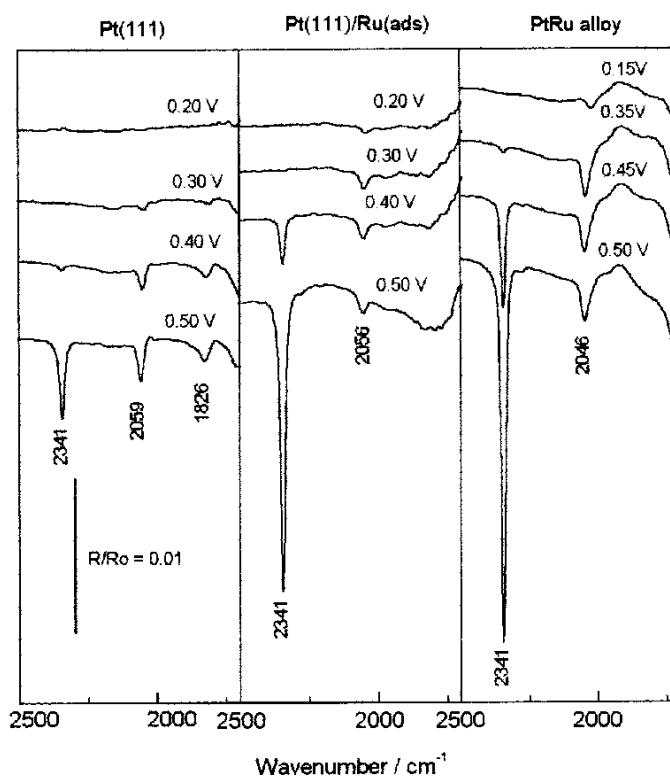
In diesem Kapitel werden wieder vorwiegend die Mechanismen der Methanoloxidation selbst betrachtet, nachdem die vorangegangenen Abschnitte eher im Zeichen der beobachteten Elektrodendeaktivierung standen. Aber auch vor diesem Hintergrund ist es wichtig, die genauen Abläufe in den Hauptreaktionszweigen zu kennen, vor allem was die Art der dominierenden Zwischenprodukte sowie deren Bindungsverhältnisse angeht.

Einblicke unter Reaktionsbedingungen können hier vor allem in-situ-FTIR-Daten geben, die für einige der in dieser Arbeit präparierten Probenotypen aufgezeichnet wurden. Es sei vorweg gesagt, dass diese Messungen andauern und daher hier nur einige vorläufige, aber dennoch wichtige Ergebnisse gezeigt werden, die bereits veröffentlicht sind.<sup>[IWA00]</sup>

### 6.1 Vorgehensweise

Wie bereits beschrieben, erfolgte die Präparation der jeweiligen Modelloberflächen außerhalb der FTIR-Zelle. Die untersuchte Pt-Ru-Legierung wurde im UHV mit der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Kombination aus thermischer Behandlung und Ionenbeschuss so präpariert, dass an ihrer Oberfläche das gleiche Pt/Ru-Verhältnis herrschte wie im Volumen, und außerdem die für die katalytische Aktivität wichtigen niedrig koordinierten Oberflächenatome erzeugt wurden.

Anschließend wurde sie ausgeschleust, über der Zelle in den KEL-F-Halter gesetzt und dort mit einem Tropfen reinem Wasser benetzt (siehe Abschnitte 3.9.9 und 3.9.10). So geschützt konnte man sie dann in die FTIR-Dünnschichtzelle umsetzen. Pt(111)-basierenden Flächen hingegen wurden nicht im UHV präpariert, sondern wie in 3.6.1 beschrieben durch Flammentempn, Abkühlen in Argon/ Wasserstoff und eintauchen in sauberes Wasser. Danach erfolgte die Rutheniumbelegung, entweder mit Wasserstoffunterstützung oder durch spontane Adsorption (Abschnitte 3.6.3 und 3.6.4). Mit reinem Wasser wurden Reste der Rutheniumlösung von den Proben gespült. Sie wurden dann bei einem Potential von 50 mV in die FTIR-Zelle eingesetzt, was die notwendige Reduktion des spontan adsorbierten Rutheniums gewährleistet.



**Abbildung 6-1:** in-situ-FTIR-Spektren für Pt(111), Pt(111) mit 39 % oc-Ru (siehe Abschnitt 5.2.3) sowie die UHV-präparierte Pt-Ru-Legierung mit dem Verhältnis 85:15 in 0,5 M Methanol, 0,1 M HClO<sub>4</sub>. Die jeweiligen Potentiale sind neben den Spektren notiert, das Referenzspektrum wurde bei 50 mV aufgezeichnet.

## 6.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 6-1 auf der vorigen Seite sind die zu drei verschiedenen Proben typen aufgezeichneten Spektrenguppen für wachsende Potentiale (als Scharparameter) dargestellt.\* Bei Pt(111) dominiert der ab 400 mV sichtbar werdende Peak für gelöstes CO<sub>2</sub> (2341 cm<sup>-1</sup>), der für ein Einsetzen der vollständigen Methanoxidation steht. Dies ist im Einklang mit den in Abschnitt 2.1.2 gezeigten on-line-Massenspektrometrie-Resultaten, bei denen ebenfalls CO<sub>2</sub> ab 400 mV nachweisbar wird. Ferner sieht man ganz rechts eine Bande bei 1710 cm<sup>-1</sup>, die zu Ameisensäure bzw. Methylformiat gehört. [XIA96]

Entscheidender sind die beiden Banden, die zu CO in verschiedenen Bindungsgeometrien gehören. Linear gebundenes CO, also solches, das mit einer Bindung an einem Platinatom hängt, hat eine festere interne Bindung (Dreifachbindung) und schwingt daher etwas höherfrequenter, bei einer Wellenzahl von etwa 2050 cm<sup>-1</sup>.

Das an einem Brückenplatz an zwei Platinatome gleichzeitig gebundene CO hat intern nur eine Doppelbindung und schwingt daher mit der niedrigeren Frequenz von ungefähr 1820 cm<sup>-1</sup>. In dieser Form gebundenes CO ist auf keiner der anderen beiden Oberflächen zu sehen, die Ru enthalten.

Vor allem auch nicht auf der Pt(111)-Ru-Probe, auf der es, den STM-Daten (5.2.4 und [HERR99]) nach noch hinreichend reine Pt-Flächen gibt. Hier zeigt sich also offenbar ein Einfluss, den das Ruthenium jenseits des bifunktionalen Mechanismus auf die elektronischen Eigenschaften des Platinsubstrats hat (siehe Abschnitt 2.2). Beide zeigen außerdem eine starke CO<sub>2</sub>-Produktion, passend zu den in den Stromdichte-Zeit-Kurven festgestellten hohen Aktivitäten (siehe Vergleich in Abbildung 5-5, wobei auch hier die Legierung eindeutig dominiert).

Das bei dieser Oberfläche bereits bei sehr niedrigen Potentialen schon ausgeprägte CO-Signal zeigt ferner die auf Pt-Ru erleichterte dissoziative Adsorption von Methanol, die sich auch in den zyklischen Voltammogrammen (siehe z.B. Abschnitt 2.1.3) manifestiert.

Trotz der starken und mit dem Potential steigenden CO<sub>2</sub>-Entwicklung bleibt das CO-Signal ab 300 mV in etwa gleich. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen: zum einen könnte es natürlich sein, dass CO überhaupt nicht oxidiert wird, und CO<sub>2</sub> über einen parallelen Reaktionspfad gebildet wird.

Dies erscheint jedoch sehr unwahrscheinlich, zumal experimentell nachgewiesen wurde, dass CO bei 500 mV an Pt-Ru-Legierungen oxidiert wird. [GAST942, GAST943] Ferner wurde gezeigt, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die Möglichkeit eines parallelen Reaktionsweges vernachlässigt werden kann. [HAMN99] Bleibt also als zweite Möglichkeit, dass CO ein Zwischenprodukt ist, und stets so viel davon durch dissoziative Methanoladsorption nachgeliefert wie durch Oxidation verbraucht wird. Diese sehen wir, auch vor dem Hintergrund der mit anderen Methoden gewonnenen Daten, als die wahrscheinlichere an.

Es wurde am Ende von Kapitel 3.6.3 bereits erwähnt, dass man Ruthenium auch mit Hilfe von Wasserstoff abscheiden kann, welcher durch die Lösung gesprudelt wird und an der Pt(111)-Oberfläche für die Reduktion des Rutheniumchlorids sorgt. Auf diese Weise entstehen geringere Bedeckungen, vor allem aber auch eine andere Morphologie, die sich anhand von FTIR-Daten nachweisen lässt.

---

\* Wie bei FTIR üblich, sind die Achsen mit wachsender Wellenlänge skaliert, die Beschriftung erfolgt jedoch konventionsgemäß in Wellenzahlen (cm<sup>-1</sup>), die entsprechend von links nach rechts abnehmen.

In einer recht neuen Arbeit [ZOU98] wurde gezeigt, dass man die typische IR-Bande für die Adsorption von CO auf *Ruthenium* ( $1965\text{ cm}^{-1}$ ) nur erhält, wenn es Inseln mit einer minimalen Größe von etwa 8 Atomen gibt.

In nebenstehender Abbildung 6-2 ist der interessante Bereich der FTIR-Spektren von vier verschiedenen Proben bei 500 mV dargestellt, den anderen dreien aus Abbildung 6-1 ist hier die mit Wasserstoffunterstützung rutheniumbelegte Pt(111)-Probe hinzugefügt worden. Ganz offenbar gibt es nur bei den mittleren beiden Proben signifikante Mengen CO auf reinen Rutheniumplätzen, woraus geschlossen werden kann, dass hier die Rutheniumflecken im Schnitt größer sind als bei der untersuchten Legierung.

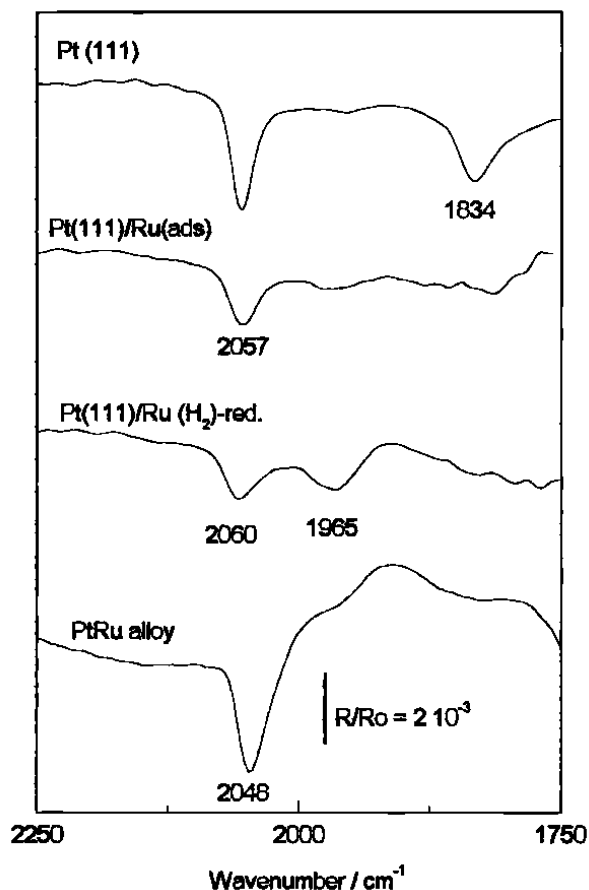
Das ist, vor dem Hintergrund der Diskussion in Abschnitt 5.3.7, konform mit den ebenfalls – bei gleicher Belegung – beobachteten geringeren erzielbaren Stromdichten der in der anodischen Methanoloxidation. (siehe Abschnitt 5.2.6).

Es wäre jetzt interessant, FTIR-Daten für einige der in Abschnitt 5.3 betrachteten, gezielt strukturierten Pt(111)-Ru-Modellflächen zu betrachten. Leider aber standen dem bisher gewisse technische Schwierigkeiten im Weg:

Zwar sind *Meniskusexperimente* mit den in der STM-UHV-Anlage (Kapitel 3.10) verwendeten Tantal-Probenhaltern (siehe Seite 99) möglich, da hier ein Elektrolytkontakt vermieden werden kann. *in-situ-FTIR-Messungen* aber erfordern hingegen, wie mehrfach erwähnt, zumindest bei der in unserer Arbeitsgruppe verwendeten Apparatur ein vollständiges Eintauchen der Probe samt Halterung in die Lösung.

Dies würde zwangsläufig zur Kontamination der Oberfläche mit Fremdmetallen führen – von einer fehlenden Aussagekraft unter derartigen Umständen gewonnenen FTIR-Resultate ganz zu schweigen.

In jedem Fall aber haben die bereits durchgeführten FTIR-Messungen einige interessante Fakten zutage gebracht, so dass es lohnenswert erscheint, im Rahmen der vorliegenden Fragestellungen die Untersuchungen mit dieser Methode fortzusetzen. Angesichts der Unklarheiten über die Natur der in dieser Arbeit vielfach diskutierten deaktivierenden Prozesse sollte das Augenmerk dann verstärkt auf zeitlichen Entwicklungen der Bandensignale bei konstantem Potential liegen, um komplementäre Informationen zu den Stromdichte-Zeit-Kurven zu erhalten. Eventuell lassen sich so zeitliche Veränderungen der Populationen bestimmter Adsorptionszentren nachweisen.



**Abbildung 6-2: Vergleich der CO-Banden in den FTIR-Spektren bei der Methanoloxidation für vier verschiedene Probentypen. Hinzu genommen wurde eine Pt(111)-Fläche, auf die Ruthenium mittels Reduktion durch Wasserstoff abgeschieden wurde.**

**Das Arbeitspotential ist 500 mV, in der Lösung sind 0,5 M Methanol und 0,1 M  $\text{HClO}_4$ .**

## 7 Elektrochemisch hergestellte Pt-Ru-Elektroden

### 7.1 Einleitung

Eine im Labor sehr naheliegende Möglichkeit, Pt-Ru-Elektroden herzustellen, ist die Abscheidung der beiden Metalle aus gemischten Salzlösungen, z.B. auf einem Platin- oder Goldsubstrat. Als Salze werden üblicherweise  $\text{RuCl}_3$  und  $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$  gewählt. Derartige Oberflächen wurden bereits von anderen Arbeitsgruppen sowohl elektrochemisch [CATH67, LOP95] als auch oberflächenspektroskopisch im UHV sowie mit Röntgenbeugung untersucht. [LOP95]

Innerhalb unseres Projektes stellten sie zunächst nur eine Möglichkeit dar, ohne großen Aufwand beliebige Pt/Ru-Verhältnisse herstellen zu können, schlicht durch Variation des Mischungsverhältnisses der beiden Salze in der Abscheidelösung. Die gewonnenen Oberflächen zeichnen sich z.T. durch einen hohen Rauigkeitsfaktor aus, der zu großen Stromdichten, aber auch, wie bereits in Kapitel 5.3.9 angedeutet, zu einem deutlich langsameren bis verschwindenden zeitlichen Aktivitätsverlust führt.

Diese Art von Oberflächen wurde erst gegen Ende der Arbeit näher untersucht, als nach einem besseren Verständnis des zeitlichen Stromverlaufs für glatte Pt-Ru-Modellelektroden der offenbar besseren zeitlichen Stabilität der Aktivität von Koabscheidungen eine höhere Bedeutung beigemessen wurde. In diesem kurzen Kapitel sollen daher auch nur einige stichprobenartige Kurven gezeigt werden, welche die wesentlichen Aspekte des Verhaltens dieses Oberflächentyps wiedergeben.

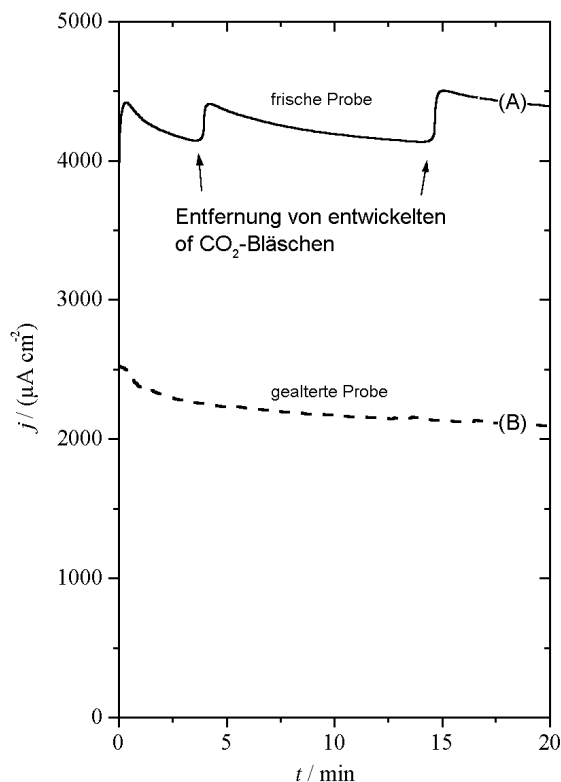


Abbildung 7-1:

(A) Stromdichte-Zeit-Kurve einer frisch präparierten elektrochemischen Pt-Ru-Koabscheidung in 2 M Methanol und 0,1 M  $\text{HClO}_4$ . Stromdichte berechnet anhand der geometrischen Fläche. Aufgrund des hohen Materialumsatzes wird viel  $\text{CO}_2$  entwickelt, welches zwischendurch Teile der Probe vom Elektrolyten abschirmt und damit zu einem Stromabfall führt. Ein Abklopfen dieser Bläschen bringt jedoch stets eine Regeneration des Stroms.

(B) Die gleiche Kurve für eine gealterte Pt-Ru-Koabscheidung.

### 7.2 Ergebnisse

Die Probe, mit der wir die hier gezeigten Daten erhielten, präparierten wir durch elektrochemische Koabscheidung aus 20 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  + 2 mM  $\text{RuCl}_3$  + 0,1 M  $\text{HCl}$  bei einem Potential von 100 mV.

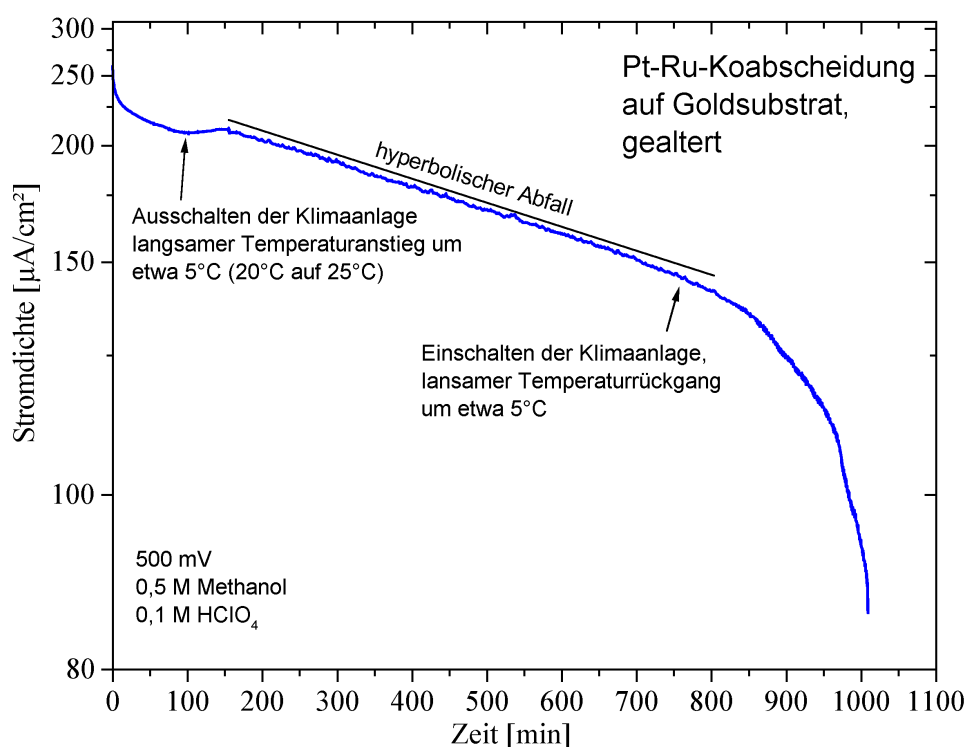
Die Abscheidedauer betrug 15 Minuten, als Substrat verwendeten wir ein Goldblech. Wir zeichneten für diese Probe eine Stromdichte-Zeit-Kurve bei 500 mV auf, und zwar für 2 M Methanol und 0,1 M  $\text{HClO}_4$ . Wie man in Abbildung 7-1, Kurve (A) sieht, ist die erreichte Stromdichte vergleichbar mit der von Chu und Gilman [CHU96] sowie Lopez et al. [LOP95] erhaltenen. Die Stromdichte bezieht sich in beiden Fällen auf die geometrische Oberfläche, die bei diesem sehr rauen Elektrodentyp natürlich deutlich unter der wahren Oberfläche liegt.



Durch CO-Adsorptionsmessungen <sup>[SOUZA00]</sup> ergab sich ein Rauigkeitsfaktor von etwa 80, womit sich die auf die effektive Oberfläche bezogene Stromdichte in der Größenordnung  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  bewegen würde – also eher im Mittelfeld der Modellelektroden, jedoch im Gegensatz zu den anderen im Mittel ohne sichtbaren Aktivitätsverlust.

Interessant ist jetzt ferner das Verhalten einer solchen Koabscheidung nach einer gewissen Alterung. Wir ließen eine durch Koabscheidung gewonnene Pt-Ru-Probe für einige Wochen unbenutzt, und zeichnen eine neue Stromdichte-Zeit-Kurve auf, sie ist in Abbildung 7-1, Kurve (B) sowie in Abbildung 7-2 dargestellt.

In den ersten Minuten sieht man einen Abfall, der dann allerdings nach etwa 100 min in einen leichten Anstieg übergeht. Dieser ist auf eine Temperaturerhöhung in der Zelle zurückzuführen, die durch das automatische abendliche Abschalten der Klimaanlage im Labor verursacht wird.



**Abbildung 7-2: Stromdichte-Zeit-Kurve in 2 M Methanol und 0,1 M  $\text{HClO}_4$  für die gealterte Pt-Ru-Koabscheidung. Zur besseren Visualisierung der Charakteristik wurde eine reziproke Skaleneinteilung (Anhang) verwendet. Starke Einflüsse leichter Temperaturschwankungen aufgrund der Raumklimatisierung werden deutlich sichtbar. Über Nacht blieb die Temperatur nahezu konstant, so dass sich die reziprok lineare Abfallcharakteristik beobachten lässt.**

Wie eine parallel durchgeführte Temperaturmessung mit einem außen an der Zelle befestigten Thermoelement ergab, steigt die Temperatur in diesem etwa einstündigen Zeitraum um grob  $5^\circ\text{C}$  an, und bleibt dann über Nacht ziemlich konstant bei einem Wert von  $25^\circ\text{C}$ . Bis zum Wiedereinschalten der Klimaanlage am nächsten Morgen und dem damit verbundenen rapiden Abfall von Temperatur und Stromdichte folgt letztere dann einem langsamen reziprok linearen Abfall. Die parallel zur in reziproker Skala dargestellten Kurve eingezeichnete gerade Linie verdeutlicht dieses Verhalten.

Da die für die Methanolelektrooxidation an Pt-Ru typischen Energiebarrieren bereits in einer Stromdichte-Zeit-Studie mit variablen Temperaturen gemessen wurden, <sup>[GAST941]</sup> ist im Rahmen unserer Messreihe der Einfluss der Temperatur nicht näher quantifiziert worden, er stellt hier im Grunde nur eine Störung bei der Beobachtung des uns eigentlich interessierenden Deaktivierungsverhaltens dar.

### **Auch bei gealterten rauen Elektroden:**

#### **Deutlich langsamerer relativer Aktivitätsverlust als bei glatten Pt-Ru-Flächen**

Der Stromabfall in den ersten 30 Minuten ist in normierter Form, d.h. dividiert durch den Wert der Stromdichte nach 5 min, bereits in Abbildung 5-14 dargestellt worden. Die relative Aktivitätsabnahme dieses Probenotyps ist, wie man dort sieht, deutlich langsamer als für alle anderen Modellelektroden. Wie in Abschnitt 5.3.9 schon diskutiert, sind die deaktivierenden Prozesse auf den sehr rauen Koabscheidungen also offenbar stark unterdrückt, was eine ganze Reihe von Ursachen haben kann. Die einfachste Möglichkeit liegt in der Struktur der Oberfläche selbst: Durch eine starke Verkleinerung der jeweils für die Adsorption zur Verfügung stehenden Flächenstücke kann sowohl die Bildung bestimmter Zwischenprodukte und damit die zugehörigen Reaktionspfade unterdrückt werden, außerdem kann Platzmangel natürlich auch solche Reaktionen verhindern, welche die Nachbarschaft zweier größerer Moleküle erfordert (siehe Kapitel 4.3.3). Derartige Phänomene werden als „Ensemble-Effekte“ <sup>[SACHT83]</sup> zusammengefasst, und sind in Abschnitt 2.2.2 bereits näher besprochen worden.

Für oberflächenvergiftende Reaktionen, in denen Mobilität von Adsorbaten erforderlich ist, sei es um möglichst viele Begegnungen zweier bestimmter Spezies zu erhalten, oder sei es um ein bestimmtes Zwischenprodukt zu einem anderen Oberflächenplatz gelangen zu lassen, an dem es weiter reagieren kann, sind raue Oberflächen ebenfalls ein Hindernis. Die Beweglichkeit ist hier längst nicht so ausgeprägt wie beispielsweise auf glatten Pt(111)-Flächen. Die Koabscheidungen können damit also in zweierlei Hinsicht eine „unwirtliche“ Umgebung für die vergiftenden Prozesse darstellen, durch eine Behinderung sowohl des Stofftransportes an der Oberfläche (der die Methanoxidation selbst nicht stört) als auch durch einen Mangel an geeigneten Flächenstücken für die unerwünschte Reaktion selbst.

Außer diesen rein geometrischen Aspekten unterscheiden sich allerdings auch die elektronischen Eigenschaften sehr rauer und damit im kristallographischen Sinne defektreicher von denen glatter Oberflächen. Allen voran ist hier der Smoluchowski-Effekt <sup>[SMOL41, WAND91]</sup> zu nennen, der sich makroskopisch in einer verminderten Austrittsarbeit defektreicher Oberflächen manifestiert. Auf atomarer Ebene wird er durch die Bestrebung des Elektronengases hervorgerufen, Diskontinuitäten wie z.B. Stufenkanten zu glätten. Damit nimmt oberhalb einer Stufe die Elektronendichte ab, während sie unterhalb etwas zunimmt. Lokal ist dies also ein Dipol, welcher wiederum mit den Adsorbaten wechselwirken kann. <sup>[GUM90, HER90]</sup> Natürlich kommt bei rauen Oberflächen noch hinzu, dass allgemein durch die im Schnitt niedrigere Koordination der Oberflächenatome mehr Elektronenzustände zur Verfügung stehen.

Ferner gibt es bei allen feinkörnigen Strukturen, ob Nanopartikel oder feine Verzweigungen auf Koabscheidungen, grundsätzliche Unterschiede in der elektronischen Struktur im Vergleich zu makroskopischen Flächen. Dies ist leicht einzusehen, da die Oberfläche solcher Objekte einen stark dreidimensionalen Charakter haben, und außerdem das Verhältnis von Oberfläche zum darin eingeschlossenen Volumen recht groß ist.

Den hier exemplarisch aufgeführten elektronischen Effekten kann eine Rolle derart zugesprochen werden, dass sie unerwünschte Zwischenprodukte, deren weitere Reaktion zur Vergiftung führt, oder sogar die Oberflächengifte selbst durch Oxidation zu entfernen helfen. Dies wäre natürlich als eleganteste Lösung des Deaktivierungsproblems anzusehen.

### **7.3 Zusammenfassung Kapitel 7**

Die effektive Oberfläche von durch elektrochemische Koabscheidung gewonnenen Pt-Ru-Oberflächen ist deutlich höher als die der anderen im Rahmen der Arbeit untersuchten Modellelektroden. Exemplarisch wurde an einem Beispiel gezeigt, dass damit nicht nur die erzielbaren Stromdichten bei der Methanoloxidation deutlich höher werden, sondern außerdem auch die Stromdichte-Zeit Kurven eine deutlich langsamere bis verschwindende Deaktivierung aufweisen. Messungen an gealterten Elektroden über lange Zeiträume hingegen belegen jedoch, dass die deaktivierenden Prozesse, wenn sie messbar sind, den gleichen kinetischen Gesetzmäßigkeiten folgen wie bei den in den vorangegangenen Kapiteln untersuchten glatten Modellelektroden.

Die Ursache für die starke bis vollständige Unterdrückung dieser noch unbekannten Prozesse ist auf die rauere Morphologie dieses Oberflächentyps zurückzuführen, ob sich diese aber direkt oder auf dem Umweg über morphologiebedingte Änderungen der elektronischen Oberflächeneigenschaften auswirkt, müssen weitere Untersuchungen klären. Diese können sowohl an Koabscheidungen wie auch an glatten Modellelektroden erfolgen, und sollten vornehmlich der endgültigen Identifikation der deaktivierenden Prozesse dienen.

Vor allem das Verhalten der gealterten Koabscheidungen legt nahe, dass die Deaktivierung der von uns beobachteten Art auch an technischen Elektroden eine Rolle spielen kann, sie aber aufgrund der bei rauen Oberflächen wie in diesem Kapitel gesehen viel größeren typischen Zeitskalen bisher nicht unmittelbar zu beobachten waren. Als einem von mehreren Alterungsprozessen, welche die Aktivität technischer Anoden langfristig negativ beeinflussen, sollte diesem Deaktivierungsprozess also in jedem Fall weitere Forschungsaktivität gewidmet werden.

# Zusammenfassung

## Thema

Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit war die elektrochemische Methanoxidação an der Anode in Niedertemperatur-Brennstoffzellen. Besonderes Augenmerk lag dabei auf den Eigenschaften von **Platin-Ruthenium-Elektroden**, welche diese Reaktion katalytisch besonders gut unterstützen. Wir konnten Zusammenhänge zwischen **Zusammensetzung, Struktur** und elektrokatalytischer **Aktivität** in einigen wichtigen Punkten weiter aufklären.

Nach einer kurzen Vorstellung der Brennstoffzellentechnik und einer Charakterisierung der **Elektrokatalyse** in *Kapitel 1* werden in *Kapitel 2* einige grundlegende theoretische Hintergrundinformationen gegeben. Dazu zählt auch der Ablauf der elektrochemischen Methanoxidação an Platin- und Platin-Ruthenium-Oberflächen, wie er zur Zeit verstanden wird.

Auf einzelne Mechanismen der Elektrokatalyse, welche sowohl mit der elektronischen wie auch der morphologischen Struktur der Oberflächen und deren Wechselwirkungen mit den Reaktanden zu tun haben, wird ebenfalls näher eingegangen.

## Modellelektroden, Präparations- und Analysetechniken

*Kapitel 3* enthält zu Beginn eine kurze Übersicht über die verschiedenen Typen von Modellelektroden, an denen sich jeweils bestimmte Phänomene besonders gut mit verschiedenen Methoden studieren lassen. Danach werden die Verfahren beschrieben, die im Rahmen der Arbeit zur Untersuchung der Reaktionsvorgänge unter elektrochemischen Bedingungen verwendet wurden. Im Anschluss geht es dann um die Methoden, die im **Ultrahochvakuum (UHV)** zur Präparation und Analyse der verschiedenen Oberflächen zur Anwendung kamen, sowie die an Luft anwendbaren Präparationstechniken. Die Möglichkeit der Adsorption von Jod zum Schutz von Einkristallflächen wird vorgestellt, ferner zeigen wir in Abschnitt 3.7 einige Studien mit dem **Rastertunnelmikroskop (STM)** an jodbedeckten Pt(111)-Flächen im UHV.

## Apparatur zum Transfer zwischen Ultrahochvakuum und elektrochemischer Zelle

Eine zentrale Rolle nahm in dieser Arbeit die Kombination von Elektrochemie und Oberflächenanalytik im UHV ein. Die damit verbundenen prinzipiellen und technischen Schwierigkeiten werden dargelegt, und im Anschluss im Unterkapitel 3.10 das UHV-System beschrieben, welches wir im Rahmen dieser Arbeit für diese Klasse von Experimenten neu konzipiert und aufgebaut haben. Diese Anlage ermöglicht erstmals auch die Verwendung von im UHV präparierten Modellelektroden für **in-situ-FTIR-Experimente** unter elektrochemischen Reaktionsbedingungen.

In der UHV-Hauptkammer können Proben durch Ionenbeschuss, thermische Behandlung bei beliebig hohen Temperaturen in einer Elektronenstoßheizung, moderates Tempern bei gleichzeitigem Sauerstoffeinlass zur Beseitigung hartnäckiger Adsorbate, sowie durch Aufdampfen von zusätzlichem Material präpariert werden.

## Apparatur zur Kombination von UHV-Rastertunnelmikroskopie und Elektrochemie

Um detaillierte Untersuchungen zum Einfluss der Struktur von Elektrokatalysatoren auf ihre Aktivität durchführen zu können, haben wir erstmals eine Kombination von Elektrochemie und tunnelmikroskopischen Messungen im UHV realisiert (Abschnitt 3.11). Eine vorhandene **UHV-STM-Anlage** wurde zu diesem Zweck erweitert und umgebaut. Kernstück des erweiterten Systems ist eine **elektrochemische Miniaturzelle**, die in einer normalen Probenschleusenkammer in Inertgasatmosphäre verwendet werden kann. Dies erlaubte dann

einerseits Pt(111)-Flächen im UHV zu analysieren, die zuvor elektrochemisch mit Ruthenium belegt wurden. Andererseits, und dies lieferte noch wichtigere Erkenntnisse, konnten solche Pt(111)-Flächen auf ihre elektrokatalytischen Eigenschaften hin untersucht werden, die zuvor im UHV durch **Aufdampfen von Ruthenium** modifiziert und mit STM und Auger-Spektroskopie analysiert worden waren.

### **Optimales Platin/Ruthenium-Verhältnis bei Legierungen**

Die erste Messreihe zur elektrokatalytischen Aktivität von Platin-Ruthenium-Elektroden führten wir an Legierungen durch, welche zur Herstellung eines wohldefinierten Pt/Ru-Verhältnisses im UHV durch eine Kombination aus thermischer Behandlung und Ionenbeschuss behandelt wurden. Die bei diesen Experimenten gewonnenen neuen Erkenntnisse, die im folgenden kurz umrissen werden, sind in *Kapitel 4* zusammengestellt.

Zur Charakterisierung der elektrokatalytischen Aktivität von Platin-Ruthenium-Elektroden ist es üblich, nach einem Sprung auf ein festes Arbeitspotential den **zeitlichen Verlauf** der mit der Methanoxidation einhergehenden **Stromdichte** aufzuzeichnen. Diese hat direkt nach Erreichen des Potentials einen Maximalwert und fällt dann stetig ab.

Anhand des Wertes der Stromdichte nach 20 Minuten definierten wir **die katalytische Aktivität**, und konnten so deren Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration des Rutheniums feststellen. Im Einklang mit Daten aus der Literatur und theoretischen Grundüberlegungen zeigt sich ein breites **Maximum** für **Rutheniumanteile zwischen 10 % und 40 %** (siehe Abbildung 4-3).

### **Mathematische Aufschlüsselung von Stromdichte-Zeit-Kurven**

In dieser Arbeit konnten wir ferner erstmals zeigen, dass der **Stromabfall**, den man in den zur Bestimmung der Aktivität aufgezeichneten Stromdichte-Zeit-Kurven beobachtet, für die meisten im Labor verwendeten glatten Modellelektroden zeitlich nicht gegen einen Gleichgewichtswert, sondern gegen **Null** strebt. Dies allerdings nicht mit der in der Natur meist erwarteten exponentiellen Charakteristik, sondern einem **reziprok linearen Zeitgesetz** folgend. Dies wird deutlich, wenn man statt des Stromes selbst dessen **Kehrwert** als Funktion der Zeit aufträgt, und dabei, auch über mehrere Stunden, eine **gerade Linie** erhält (siehe Abbildung 4-8).

In den ersten zehn Minuten ist dieser reziproken Charakteristik zusätzlich ein schneller **exponentieller** Abfall überlagert, den wir einer verzögerten Einstellung stationärer Bedeckungen der adsorbierten Reaktanden und Zwischenprodukte (z.B. CO und OH) zugeordnet haben. Dieser Prozess ist voll **reversibel**, d.h. man kann den zugehörigen zeitlichen Stromabfall nach einem abermaligen Sprung auf das Arbeitspotential wieder beobachten.

### **Vergiftungsprozesse mit Kinetik zweiter Ordnung**

Der langsame, reziprok lineare Stromabfall hingegen kann nicht ohne weiteres rückgängig gemacht werden. Erste Versuche zeigen, dass hierfür Potentiale notwendig sind, bei denen Ruthenium nicht mehr stabil ist und sich damit die Oberflächenzusammensetzung ändern kann. Natur und Ursachen dieses **Aktivitätsverlusts** konnten in dieser Arbeit leider noch nicht vollständig geklärt werden, jedoch legt die Stromabfallcharakteristik einen Vergiftungsprozess nahe, der kinetisch in zweiter Ordnung abläuft.

Mögliche Szenarien werden im Abschnitt 4.3.3 vorgeschlagen, exemplarisch wären hier die Bildung von elementarem **Kohlenstoff** durch Reaktion zweier Kohlenwasserstoffe sowie die Anreicherung von **Sauerstoffatomen unter der Oberfläche**, bzw. die Bildung nicht-reaktiver Oxide zu nennen. Beide Prozesse sind im UHV schon auf Platin- und Rutheniumflächen beobachtet worden und führten dort ebenfalls zu einem katalytischen Aktivitätsverlust.

Da die reziprok linearen Strom-Zeit-Kurven nur an Platin-Ruthenium-Oberflächen zu beobachten sind, schlagen wir als weitere Möglichkeit die Aufspaltung einer C-O-Bindung in einem Zwischenprodukt vor, angetrieben durch die Affinität des Rutheniums zu Sauerstoff. Damit würden selektiv die Pt-Ru-Grenzplätze mit kohlenstoffhaltigen Adsorbaten belegt und damit deaktiviert.

Um nicht nur den Einfluss der Zusammensetzung, sondern auch der **Struktur** der Oberfläche auf die katalytische Aktivität untersuchen zu können, wurden in *Kapitel 5* mit Ruthenium belegte Platin(111)-Flächen als Modellelektroden verwendet.

### **UHV-STM-Studie an Pt(111) mit elektrochemisch abgeschiedenen Rutheniuminseln**

In der ersten Messung zu Beginn des Kapitels verwendeten wir die bereits etablierte Methode der **spontanen Rutheniumabscheidung** aus  $\text{RuCl}_3$ -Lösung ohne Potentialkontrolle. Eine solche Probe wurde stichprobenartig im UHV mittels **STM** und **Auger-Spektroskopie** auf ihre Struktur und Zusammensetzung hin untersucht. Die Präparation selbst erfolgte mit Hilfe der bereits erwähnten Miniaturzelle in der inertgasgefüllten Schleusenkammer. Nach dem Transfer ins UHV zeigten sich im STM auf der Oberfläche gleichmäßig verteilte **1-2 nm große Rutheniuminseln**. Je nach Tunnelstrom und -spannung reihten sich diese unter Mitwirkung der Tunnelspitze zu langen, etwas geglätteten **Ketten** auf, was auf eine mangelnde Stabilität der Bindung des Rutheniums zum Substrat, vermutlich aufgrund seines Oxidationszustandes, schließen ließ. In einem nachfolgenden elektrochemischen Stromdichte-Zeit-Experiment zur Methanoxidation war dann zur Herstellung der vollen Aktivität auch ein kurzer Aufenthalt bei 0 mV notwendig, in welchem das Ruthenium vom oxidierten in den metallischen Zustand überführt wurde.

### **Charakterisierung und Strukturierung von Pt(111)-Ru-Flächen auf Nanometerskala – Wachstumsverhalten dünner Rutheniumschichten auf Pt(111)**

Um gezielt auf die Oberflächenmorphologie der Pt(111)-Ru-Fläche Einfluss nehmen zu können, wurde für die im Abschnitt 5.3 geschilderten Messungen die Präparation der Oberfläche komplett ins UHV verlagert. Dabei verwendeten wir erstmals die Technik der Abscheidung von **Ruthenium** durch **Aufdampfen**, die ein höchst interessantes Wachstumsverhalten zu Tage förderte: die **Inseln**, welche sich aus dem aufgedampften Material bilden, bevorzugen eine Höhe von genau **zwei Kristalllagen**. Mögliche Ursachen für dieses Verhalten, vermutlich thermodynamischer Natur, werden (auch unter Berücksichtigung der Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen an diversen Metall-auf-Metall-Systemen) in Abschnitt 5.3.4 diskutiert.

Eine feinere Verteilung des Rutheniums als durch die bei Raumtemperatur wachsenden **5-10 nm** breiten Inseln und damit eine deutlich **höhere** katalytische **Aktivität** erreichten wir durch Kombination der Rutheniumabscheidung mit der **gezielten** Erzeugung von **Oberflächendefekten** mittels Ionenbeschuss.

Alle Pt(111)-Oberflächen mit Rutheniuminseln oder -defektdekorationen zeigten den schon für Pt-Ru-Legierungen gefundenen **reziprok linearen** langsamen Aktivitätsverlust in jeweils aufgezeichneten Stromdichte-Zeit-Kurven.

### **Schlechte Aktivität von glatten Pt(111)-Ru-Oberflächenlegierungen – Rolle niedrig koordinierter Rutheniumatome**

Ein völlig anderes Verhalten hingegen fanden wir für **glatte**, durch Kombination von Ionenbeschuss, Aufdampfen von Ruthenium und Ausheilen bei moderaten Temperaturen präparierte Pt(111)-Ru-**Oberflächenlegierungen**. Tunnelmikroskopaufnahmen mit atomarer Auflösung und chemischen Kontrasten zur Unterscheidung der beiden Metalle zeigten zwar eine sehr **feine Verteilung des Rutheniums** und damit eine hohe Zahl von Pt-Ru-Grenz-

plätzen, die erzielbaren **Stromdichten** hingegen waren viel **schlechter** als für fast alle anderen untersuchten Oberflächen. Das entscheidende Merkmal aber war, dass die Stromdichte bei diesen Proben nicht den langsamen reziprok linearen, sondern einen schnellen **exponentiellen Abfall** gegen **Null** zeigte. Damit ist nicht nur die Rate der Methanoxidation viel geringer, zusätzlich verläuft auch ihre zeitliche Abnahme deutlich schneller und mit einer kleineren Reaktionsordnung.

Die Existenz **niedrig koordinierter Rutheniumatome** an Insel- oder Terrassenkanten, deren Zahl im Falle glatter Oberflächenlegierungen minimal ist, kann damit zumindest im Falle der Methanoxidation als entscheidendes Kriterium für die hohe **katalytische Aktivität** der meisten Pt-Ru-Elektroden angesehen werden. Die Definition des **reaktiven Zentrums** für die Methanoxidation muss entsprechend präzisiert werden: **Nicht** allein das Vorhandensein von **Pt-Ru-Grenzplätzen** ist entscheidend, wie in der Literatur bisher vielfach postuliert, sondern die Existenz von **an Platin grenzenden Rutheniumkanten**.

### **Strukturelle Stabilität von Pt-Ru-Elektroden unter Betriebsbedingungen**

Als Ursache für die beobachtete langsame Deaktivierung waren Ausheilungsprozesse wie Inselkoaleszenz oder Ostwald-Reifung durch Diffusion z.B. von Rutheniumatomen nicht ganz auszuschließen. Eine **UHV-STM-Analyse** von Pt(111) mit Rutheniuminseln **vor** und **nach** der elektrochemischen **Methanoxidation** (Abschnitt 5.3.9) zeigte jedoch, dass bei festem Potential die **Rutheniuminseln** ihre Form und Größe **nicht messbar verändern**. Die Pt-Ru-Elektroden sind damit als zumindest strukturell **stabil unter den Reaktionsbedingungen** anzusehen, und entsprechend muss der zeitliche Stromdichteabfall anderen Prozessen zugeschrieben werden.

### **in-situ-FTIR-Studien an UHV-präparierten Elektroden**

Die Möglichkeit zur vollständigen Probenentnahme aus dem UHV-System und die Konstruktion eines Probenträgers aus reinem Platin erlaubten uns erstmals elektrochemische in-situ-FTIR-Studien an zuvor im UHV präparierten und analysierten Platin-Ruthenium-Elektroden. Einige für die elektrochemische Methanoxidation gewonnene Ergebnisse sind in *Kapitel 6* zusammengefasst.

Unter anderem erhielten wir neue Daten zur Bildung und Bindungssituation des wichtigen Zwischenproduktes CO an verschiedenen Pt-Ru-Elektrodentypen. Ein erwähnenswertes Resultat ist das **Fehlen von brückengebundenem CO** an Platin-Ruthenium-Legierungen und vor allem auch an Platin(111)-Flächen mit Rutheniuminseln. Ferner untermauert die mit FTIR beobachtete Änderung der Oberflächenkonzentration von Kohlenmonoxid an Pt-Ru-Elektroden als Funktion des Potentials die Rolle des **CO** als **Zwischenprodukt**, dessen Oxidation zwar geschwindigkeitsbestimmend sein kann, das aber selbst nicht mehr als Oberflächengift im eigentlichen Sinne anzusehen ist, wie z.B. auf reinem Platin.

Auch **strukturelle Informationen** über die verschiedenen Elektrodentypen konnten den FTIR-Daten entnommen werden. Als Sonde dient auch hier das Kohlenmonoxid, welches auf größeren Rutheniuminseln eine andere Schwingungsbande hat als auf Platin. Über die Intensität dieser Schwingungsbande konnten damit Aussagen zur Verteilung des Rutheniums an der Oberfläche getroffen werden, die im Einklang mit den STM-Daten sowie den gefundenen elektrokatalytischen Eigenschaften der betreffenden Flächen standen.

## Hochaktive Platin-Ruthenium-Elektroden durch elektrochemische Koabscheidung

Zum Abschluss der Arbeit betrachten wir in *Kapitel 7* einen Elektrodentyp, der genaueren Analysen wie z.B. mit dem STM leider weniger gut zugänglich war, dessen katalytische Eigenschaften dafür aber umso interessanter sind.

Platin-Ruthenium-Elektroden mit sehr rauer bis poröser Oberfläche, die durch elektrochemische Koabscheidung auf Gold gewonnen werden, zeigen nach sauberer und frischer Präparation **keinen zeitlichen Aktivitätsverlust**, und das vor allem bei gleichzeitig **sehr hohen Stromdichten**.

Alterung und/oder strukturelle Veränderung führen jedoch auch bei diesen zu einem – wenn auch sehr langsamen – reziprok linearen Abfall der Stromdichte-Zeit-Kurven.

In diesem Zusammenhang haben wir das zeitliche Verhalten der Aktivität auch einmal losgelöst von den Stromdichte-Werten selbst betrachtet. Zur **Normierung** dividiert man die Kurven durch den Stromdichte-Wert nach 5 Minuten (siehe Abbildung 5-14), und erhält Kurven für die **relative Aktivitätsabnahme**. Auch hier schneiden dann selbst gealterte Koabscheidungen deutlich besser ab als alle anderen Modellelektroden. Damit ist nicht nur deren Flächendichte an **reaktiven Zentren** höher, sondern diese sind auch **stabiler** gegenüber den Vergiftungsprozessen.

## Flächendichte reaktiver Zentren und Stromdichte

Die in der Arbeit gezeigten Daten legen nahe, dass sich die meisten Pt-Ru-Elektroden nur in der Flächendichte prinzipiell ähnlicher reaktiver Zentren unterscheiden, zu der die erzielbaren Stromdichten proportional sind. Ausnahmen machen auf der einen Seite glatte Pt(111)-Ru-Oberflächenlegierungen mit einem raschen zeitlichen Aktivitätsverlust, ähnlich dem von reinem Platin, und auf der anderen Seite sehr raue Oberflächen mit einer guten zeitlichen Stabilität der Stromdichte.

Damit kann eine hohe **Struktursensitivität** sowohl der Methanoloxidation selbst, wie auch der unerwünschten Vergiftungsprozesse festgestellt werden. Ob der Einfluss der Morphologie sich hier unmittelbar, oder auf dem Umweg über strukturbedingte Veränderungen der elektronischen Struktur auswirkt, müssen weitere Nachforschungen zeigen.

## Schlussfolgerungen und Ausblick

Die elektrokatalytische Aktivität von Platin-Ruthenium-Elektroden für die anodische Methanoloxidation hängt sehr stark von deren Oberflächenstruktur ab. Das Vorhandensein von Ruthenium an niedrig koordinierten Kantenplätzen in der Nachbarschaft von Platinatomen ist von entscheidender Bedeutung für die erzielbaren Stromdichten.

In den Prozessen zur Herstellung technischer Pt-Ru-Elektroden sollte man vor dem Hintergrund der gewonnenen Erkenntnisse nach ungenutzten Optimierungspotenzialen suchen. So wäre es z.B. denkbar, dass positive Effekte von Reinigungsprozeduren bei höheren Temperaturen durch gleichzeitig stattfindende aktivitätssenkende Oberflächenumstrukturierungen wie der Ausheilung von Defekten oder der Bildung zu großer Rutheniumkörner teilweise wieder aufgehoben werden.

Hierzu sollte man systematische Messreihen zur Aktivität von Pt-Ru-Elektroden nach thermischer Behandlung durchführen, vorzugsweise an technischen Elektrokatalysatoren und solchen Modellelektroden, die diesen möglichst ähnlich sind. Die thermische Behandlung könnte man im UHV durchführen, um Reaktionen der Oberfläche mit Gasphasenmolekülen zu minimieren.



Es hat sich ferner in dieser Arbeit klar herausgestellt, dass die im Labor zur Analyse der Anodenprozesse in Methanolbrennstoffzellen verwendeten tendenziell glatten Modellelektroden das Verhalten technischer Elektrokatalysatoren nur bedingt wiedergeben. Der Hauptunterschied liegt im Langzeitverhalten unter potentiostatischen Bedingungen, welches sich durch den Stromabfall nach der in dieser Arbeit entschlüsselten Charakteristik auszeichnet.

Dass dieser Stromabfall nicht bei technischen Elektroden oder solchen mit vergleichbarer Struktur beobachtet wird, kann nur teilweise beruhigen. Man muss davon ausgehen, dass entscheidende Prozesse bei der Methanoloxidation an Pt-Ru-Elektroden noch nicht vollständig verstanden sind. Damit sind aber gleichzeitig, und das ist das Positive, auch hier durchaus noch Optimierungspotenziale zu erwarten.

Man sollte gezielt versuchen, den deaktivierenden Prozess zu identifizieren, und zwar mit den gleichen Methoden, die bisher hauptsächlich für die Analyse der Methanoloxidation selbst zum Einsatz kamen. Die Experimente, die hier zur weiteren, gezielten Klärung in Frage kämen, lassen sich folgendermaßen klassifizieren:

1. Genauere *in-situ*-Untersuchungen zu den Zwischenprodukten, vor allem auch quantitative Aufzeichnungen über die jeweiligen Oberflächenkonzentrationen als Funktion der Zeit unter potentiostatischen Bedingungen. Geeignete Verfahren wären z.B. *in-situ*-FTIR und DEMS. Es gibt sicherlich außer dem Strom selbst noch andere Messgrößen, die der gefundenen Charakteristik folgen – auch wenn das Oberflächengift selbst, wenn es eines gibt, nicht direkt nachweisbar sein sollte.
2. Präzise spektroskopische *ex-situ*-Analyse der Oberflächenzusammensetzung nach einem Rücktransfer von Pt-Ru-Elektroden ins UHV. Geeignete Verfahren wären AES, XPS, TDS, EELS, FTIR. Auch eine Messung der Austrittsarbeit im Hinblick auf eventuellen Sauerstoff unter der Oberfläche wäre sinnvoll. Daten vor und nach der Deaktivierung sollten verglichen werden. Besonders hilfreich wäre ein längeres Strom-Zeit-Experiment, welches von mehreren Momentaufnahmen des Oberflächenzustandes im UHV unterbrochen wird.
3. Präparation weiterer Modellelektroden, die, ähnlich wie die gealterten Koabscheidungen, als Bindeglied zwischen glatten und hochaktiven Elektroden angesehen werden können.
4. Aufzeichnung von Stromdichte-Zeitkurven für *einen* Elektrodentyp unter wechselnden Bedingungen, d.h. Variation von Potential, Temperatur, Konzentration von Methanol und Elektrolyt etc.

Losgelöst von den elektrokatalytischen Fragestellungen erscheint ferner eine weitere Untersuchung des nicht uninteressanten Wachstumsverhaltens von Ruthenium auf Platin(111) lohnenswert, wobei eine solche Studie auch prinzipiell noch wichtige Eckdaten für die Herstellung technischer Pt-Ru-Elektroden liefern könnte.

## Anhang

### Einige häufig verwendete Abkürzungen

Abkürzung:    Bedeutung:

AES	AugerElektronenSpektroskopie
CV	von engl. cyclic voltammogram, zyklisches Voltammogramm
DEMS	Differential electrochemical mass spectroscopy, auf Deutsch auch on-line-Massenspektrometrie genannt
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
FTIR	FourierTransformationsInfraRotSpektroskopie
LEED	Low Energy Electron Diffraction
oc-Ru	open-circuit (also ohne Potentialkontrolle) abgeschiedenes Ruthenium, Synonym für „spontan abgeschiedenes Ruthenium“
TDS	Thermodesorptionsspektroskopie
TPD	temperature programmed desorption
TPR	temperature programmed reaction
UHV	UltraHochVakuum. Druckbereich etwa ab unterhalb von $10^{-8}$ mbar
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
vs. RHE	„vs. reversible hydrogen electrode“, bei Potentialangaben gängig
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
STM	„Scanning Tunneling Microscope“

### Geeignete Achsenskalierung für reziprok lineare j-t-Kurven

Analog zu den halblogarithmischen Plots, die sich für die anschauliche Darstellung Funktionen mit exponentiellem Charakter besonders gut eignen, gibt es für die Darstellung reziprok linearer Funktionen eine nicht-lineare Achseneinteilung, welche die entsprechenden Kurven dann zu Geraden werden lässt. An der Achsenbeschriftung selber lässt sich dann aber dennoch der reale Wert ablesen, was bei einer schlichten Auftragung der Kehrwerte der jeweiligen Messdaten nicht möglich ist. In dieser Arbeit wurden viele j-t-Kurven unter Verwendung dieser Achseneinteilung dargestellt, die hier daher kurz erläutert werden soll:

Die geometrische Position y, an der ein Stromdichte j eingetragen wird, berechnet sich nach der folgenden Formel:

$$y(j) = y_{\max} \left( \frac{1}{j_{\min}} - \frac{1}{j_{\max}} \right)^{-1} \left( \frac{1}{j_{\min}} - \frac{1}{j} \right)$$

$j_{\min}$  und  $j_{\max}$  bezeichnen jeweils den kleinsten und größten auf der Achse vorkommenden Wert.

Der unterste Wert muss damit immer größer als Null sein.  $y_{\max}$  ist die geometrische Länge der Achse. Durch Einsetzen sieht man sofort, dass  $y$  Null wird für  $j=j_{\min}$ , bzw.  $y_{\max}$  für  $j=j_{\max}$ . Nimmt man nun für  $j$  die folgende Formel an:

$$j(t) = (a + bt)^{-1}$$

so ergibt sich die folgende Kurve  $y(t)$  im Diagramm:

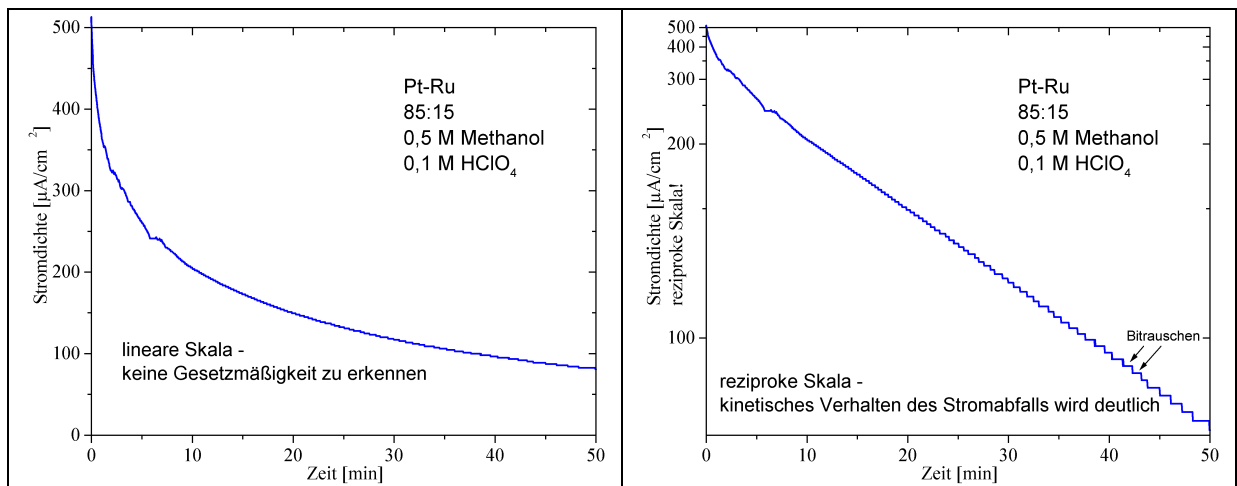
$$y(t) = y_{\max} \left( \frac{1}{j_{\min}} - \frac{1}{j_{\max}} \right)^{-1} \left( \frac{1}{j_{\min}} - a - b \cdot t \right)$$

Wie man sieht, ist dieser Term linear in der einzigen Variablen  $t$ , und da  $b > 0$  ist, wird eine reziprok lineare Stromabfallkurve als abfallende Gerade dargestellt.

Eine solche reziproke Achseneinteilung ist in vielen kommerziellen Datenauswertungsprogrammen wie z.B. *Origin*® bereits implementiert, so dass sich das eventuelle Vorhandensein eines reziprok linearen Kurvenverlaufs schnell und ohne Umrechnung der Messdaten überprüfen lässt.

### Beispiel

An der Stromdichte-Zeit-Kurve für die Pt-Ru-85:15-Legierung aus Abbildung 4-2 soll kurz gezeigt werden, wie sich die Achsenskalierung auswirkt. Für die beiden Diagrammen unterhalb wurde links die lineare und rechts die reziproke Skalierung verwendet. Rechts ist das Verhalten der Elektrode ganz klar linearisiert wiedergegeben, und man kann gleichzeitig noch echte Stromwerte ablesen, im Gegensatz zur Auftragung  $1/j$  gegen  $t$ . Man hat mit dieser Art der Darstellung also etwas wie die „halblogarithmische Skala“ für Abnahmen zweiter Ordnung.



## Literatur

- ABE95 'Effect of underpotential deposition (UPD) of copper on oxygen reduction at Pt(111) surfaces', T. Abe, G.M. Swain, K. Sashikata, K. Itaya, J. Electroanal. Chem. 382 (1995) 73-83
- ALON90 'The Evaluation of Surface Diffusion Coefficients of Gold and Platinum Atoms at Electrochemical Interfaces from Combined STM-SEM Imaging and Electrochemical Techniques', C. Alonso, R.C. Salvarezza, J. M. Vara, A. J. Arvia, L. Vazquez, A. Bartolome, A.M. Baro, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 7 (1990)
- ANDE95A 'Catalytic Effect of Ruthenium in Ruthenium-Platinum Alloys on the Electrooxidation of Methanol. Molecular Orbital Theory', A.B. Anderson, E. Grantscharova, J. Phys. Chem. 99 (1995) 9149-9154
- ANDE95B 'Potential Dependence of CO(ads) Oxidation by OH(ads) on Platinum Anodes. Molecular Orbital Theory', A.B. Anderson and E. Grantscharova, Journal of Physical Chemistry, 99 (1995) 9143
- ARIC96 'Analysis of the Electrochemical Characteristics of a Direct Methanol Fuel Cell Based on a Pt-Ru/C Anode Catalyst', A. S. Aricò, P. Creti, H. Kim, R. Mantegna, N. Giordano, V. Antonucci, J. Electrochem. Soc. 143, No.12 (1996) 3950-3959
- BACZ88 'Computer-controlled vibrating capacitor technique for determining work function', J. Baczynski, Rev. Sci. Instr. 59, No.11 (1988) 2471
- BAIK88 'A Novel UHV Kelvin Probe and its Application in the study of semiconductor surfaces', Iain Douglas Baikie, PhD-thesis, Universiteit Twente (1988)
- BAIK89 'Automatic Kelvin probe compatible with ultrahigh vacuum', I. D. Baikie, K. O. van der Werf, H. Oerbekke, J. Broeze, A. van Silfhout, Rev. Sci. Instr. 60, No.5 (1989) 930
- BAIK911 'Analysis of stray capacitance in the Kelvin method', I. D. Baikie, E. Venderbosch, J. A. Meyer, P. J. Z. Estrup, Rev. Sci. Instr. 62, Vol.3 (1991) 725
- BAIK912 'Noise and the Kelvin method', I. D. Baikie, S. Mackenzie, P. J. Z. Estrup, J. A. Meyer, Rev. Sci. Instr. 62, No.5 (1991) 1326
- BAIK98 'Low Cost Scanning Kelvin probe', I.D. Baikie and P.J. Estrup, Rev.Sci. Instr. 69 (1998) 3902
- BAIK99 'Multitip Scanning bio\_Kelvin probe', I.D. Baikie, P.J.S. Smith, D.M. Porterfield and P.J. Estrup, Rev. Sci. Instr. 70 (1999) 1842
- BART96 'Island-size distributions in submonolayer epitaxial growth: Influence of the mobility of small clusters', M.C. Bartelt, S. Günther, E. Kopatzki, R.J. Behm, and J.W. Evans, Phys. Rev. B 53 53 (1996) 4099-4104
- BASKES88 'Atomic-Scale Simulation in Materials Science', M. Baskes, M. Daw, B. Dodson, and S. Foiles, MRS Bulletin (1988) 28
- BAUMG88 'Micro Kelvin Probe for Lokal Workfunction Measurements', H. Baumgärtner, H. D. Liess, Rev. Sci. Instr. 59 (1988) 802
- BED81 'Electrocatalytic Oxidation of Methanol on Platinum Based Binary Electrodes', B. Beden, F. Kadirgan, C. Lamy, J.M. Leger, J. Electroanal. Chem. 127 (1981) 75
- BELL95 'Improved kelvin method for measuring contact potential differences between stepped gold surfaces in ultrahigh vacuum', J. P. Bellier, J. Lecoer, C. Koehler, Rev. Sci. Instr. 66, No.12 (1995) 5544
- BES76 'Piezoelectric driven Kelvin probe for contact potential differences studies', K. Besocke, S. Berger, Rev. Sci. Instr. 47 (1976) 840
- BIBE79 'On the determination of monolayer coverage by Auger electron spectroscopy, application to carbon on platinum', J.P. Biberian and G.A. Somorjai, Appl.Surf.Sci., 2 (1979) 352
- BIEG77 'Limiting Oxygen Coverage on Platinized Platinum; Relevance to Determination of Real Platinum Area by Hydrogen Adsorption', T. Biegler, D.A.J. Rand, and R. Woods, J.Electroanal.Chem., 29 (1971) 269
- BIH97 'Models for diffusion and island growth in metal monolayers', O. Biham, I. Furman, M. Karimi, G. Vidali, R. Kennett, H. Zeng, Surf. Sci. 400 (1998) 29-43
- BIN82 'Scanning Tunneling Microscopy', G. Binnig, H. Rohrer, Helvetia Phys. Acta 55 (1982) 726
- BIN85 'The Scanning Tunneling Microscope', G. Binnig, H. Rohrer, Scientific American 253 (1985) 40-46
- BIN861 'Scanning Tunneling Microscopy', G. Binnig, H. Rohrer, IBM J. Res. Develop. 30 (1986) 355-369
- BIN862 'Atomic Force Microscope', G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, No. 9 (1986) 930-933
- BIND721 H. Binder, A. Köhling, G. Sandstede, in 'From Electrocatalysis to Fuel Cells', G. Sandstede, Ed., University of Washington Press, Seattle, WA (1972) 43-58

- BIT91 'New developments in electrochemical mass spectroscopy', B. Bittins-Cattaneo, Eduardo Cattaneo, P. Königshoven and W. Vielstich, *Electroanal. Chemistry*, A. Bard (ed.), Vol.17 (1991)
- BITT87 B. Bittins-Cattaneo, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.* 238 (1987) 151
- BITT96 'Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie der Halogenadsorption und Kupferabscheidung an Platin-Einkristallen', Alexander Bittner, Dissertation, Freie Universität Berlin (1996)
- BOEH00 'Reversed surface corrugation in STM images on Au(111) by field-induced lateral motion of adsorbed molecules', M. Böhrringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, *Surf. Sci.* 457 (2000) 37-50
- BOER73 'Analysis and Improvement of the Kelvin Method for Measuring Differences in Work Function', J. S. W. de Boer, H. J. Krusemeyer, N. C. Burhoven Jaspers, *Rev. Sci. Instr.* 44, No.8 (1973) 1003
- BOER95 'An STM, AES and LEED study of the segregated sulfur on Pd(111)', J. Bömermann, M. Huck, J. Kuntze, T. Rauch, S. Speller, W. Heiland, *Surf. Sci.* 357-358 (1996) 849-854
- BOLL00 'Surface chemistry in three dimensions: CO dissociation between two surfaces', M.V. Bollinger, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, *Chem. Phys. Lett.* 332 (2000) 307-311
- BOR931 'An ex situ study of electrodeposited lead on platinum (111) - I. Examination of the surface redox behavior of lead and dynamic emersion', R.L. Borup, D.E. Sauer, E.M. Stuve, *Surf. Sci.* 293 (1993) 10-26
- BOR932 'An ex situ study of electrodeposited lead on platinum (111) - II. Vacuum characterization and thermal desorption of the emersed adlayer', R.L. Borup, D.E. Sauer, E.M. Stuve, *Surf. Sci.* 293 (1993) 27-34
- BOR941 'Electrochemical and vacuum coadsorption of carbon monoxide and lead on Pt(111)', R.L. Borup, D.E. Sauer, E.M. Stuve, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (4) (1994) 1886-1890
- BOR942 'Electrochemical and vacuum coadsorption of carbon monoxide and lead on Pt(111)', R.L. Borup, D.E. Sauer, E.M. Stuve, *J. Electroanal. Chem.* 374 (1994) 235-244
- BORO91 'Decomposition of ethylene and a mechanism of graphite formation on the Pt(110) surface', A.I. Boronin, V.I. Bukhtiyarov, T. Kvon, V.V. Chesnokov, R.A. Buyanov, *Surf. Sci.* 258 (1991) 289-301
- BOTT92 'The homoepitaxial growth of Pt on Pt(111) studied with STM', M. Bott, Th. Michely, G. Comsa, *Surf. Sci.* 272 (1992) 161-166
- BRIGGS94 'Spectral Interpretation', D. Briggs, J.C. Riviere, in D. Briggs, M.P. Seah, 'Practical Surface Analysis', Vol. 1, second edition, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-92081-9 (1994) 85-141
- BUSSE00 'Atomic Layer Growth on Al(111) by Ion Bombardment', C. Busse, H. Hansen, U. Linke, T. Michely, *Phys. Rev. Lett.* 85, No.2 (2000) 326-329
- CAMP80 'A Molecular Beam Study of the Catalytic Oxidation of CO on a Pt(111) Surface', C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 5862
- CAMP89 'Probing Ensemble Effects in Surface Reactions. 1. Site-Size Requirements for the Dehydrogenation of Cyclic Hydrocarbons on Pt(111) Revealed by Bismuth Site Blocking', C.T. Campbell, J.M. Campbell, P.J. Dalton, F.C. Henn, J.A. Rodriguez, S.G. Seimanides, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 806-814
- CAO99 'Site switching in steady state carbon monoxide oxidation on platinum (113)', G. Cao, Md. Golam Moula, Y. Ohno, T. Matsushima, *Surf. Sci.* 427-428 (1999) 272-276
- CART83 C. Carter, B. Navinsek, J.L. Whitton, in "Sputtering by Particle Bombardment II". R. Behrisch (ed.), Springer Berlin, New York, Heidelberg (1983) 71
- CATH67 K.J. Cathro, *J. Electrochem. Technol.* 5 (1967) 441
- CATH69 J.J. Cathro, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1608
- CEEL98 'Domain structure, segregation and morphology of the Pt<sub>3</sub>Sn(111) surface', W.C.A.N. Ceelen, A.W. Denier van der Gon, M.A. Reijme, H.H. Brongersma, I. Spolveri, A. Atrei, and U. Bardi, *Surface Science*, 406 (1998) 264
- CHAN97 'High Pressure Oxidation of Ruthenium as Probed by Surface-Enhanced Raman and X-Ray Photoelectron Spectroscopies', H. Chan, Ch. Takoudis, M. Weaver, *J. Catal.* 172 (1997) 336
- CHANG00 'Self-Diffusion of Small Clusters on fcc Metal (111) Surfaces', C.M. Chang, C.M. Wei, S.P. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 85, No.5 (2000) 1044-1047
- CHANG90 'Coverage- and potential-dependent binding geometries of carbon monoxide at low-index platinum- and rhodium-aqueous interfaces: comparisons with adsorption in corresponding metal-vacuum environments', S. Chang, M.J. Weaver, *Surf. Sci.* 238 (1990) 142
- CHANG91 "Comparisons Between Scanning Tunneling Microscopy and Outer-Sphere Electron-Transfer Rates at Pt(111) Surfaces with Ordered Iodine Adlayers", S.-C. Chang, S.-L. Yau, B. C. Schardt, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 95, 4787-4794 (1991)

- CHI00 'Creating nanoscale pits on solid surfaces in aqueous environment with scanning tunnelling microscopy', Qijin Chi, Jingdong Zhang, Esben P. Friis, Jens E.T. Andersen and Jens Ulstrup, *Surf. Sci.* 463 (2) (2000) L641-L648
- CHRI89 'The Interaction of Hydrogen with Metal Surfaces of 2-fold Symmetry', K. Christmann, *Mol. Phys.* 66 (1989) 1
- CHRI95 'Some General Aspects of Hydrogen Chemisorption on Metal Surfaces', K. Christmann, *Prog. Surf. Sci.* 48 (1995) 15-26
- CHRZ97 'Ultra-Thin Films of Ruthenium on Low Index Platinum Single Crystal Surfaces: An Electrochemical Study', W. Chrzanowski and A. Wieckowski, *Langmuir* 13 (1997) 5974-5978
- CHRZ981 'Enhancement in methanol oxidation by spontaneously deposited ruthenium on low-index platinum electrodes', W. Chrzanowski, H. Kim and A. Wieckowski, *Catal. Letters* 50 (1998) 69-75
- CHRZ982 'Surface Structure Effects in Platinum/Ruthenium Methanol Oxidation Electrocatalysis', W. Chrzanowski and A. Wieckowski, *Langmuir* 14 (1998) 1967-1970
- CHRZ983 'Ruthenium deposits on platinum single crystal electrodes for oxydative catalysis of methanol', W. Chrzanowski, H. Kim, G. Tremilios-Filho, A. Wieckowski, B. Grzybowska, P. Kulesza, *J. New. Mat. Electrochem. Systems* 1 (1998) 31-38
- CHRZ99 'Methanol Oxidation Catalysis on Well-Defined Platinum/Ruthenium Electrodes: Ultrahigh Vacuum Surface Science and Electrochemistry Approach', W. Chrzanowski, A. Wieckowski, in 'Interfacial Electrochemistry: Accomplishments and Challenges', A. Wieckowski, (ed.), Marcel Dekker: New York (1999), 937-954
- CHU96 'Methanol Electro-oxidation on Unsupported Pt-Ru-Alloys at Different Temperatures', Deryn Chu, Sol Gilman, *J. Electrochem. Soc.* 143, No.5 (1996) 1685-1690
- CLARK91 'Theory of homoepitaxy on Si(001)', S. Clarke, M.R. Wilby, D.D. Vvedensky, *Surf. Sci.* 255 (1991) 91-110
- CLAV801 'Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes', J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* 107 (1980) 205
- CLAV802 J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* 107 (1980) 211
- COMB00 'Changing shapes in the nanoworld', N. Combe, P. Jensen, A. Pimpinelli, *Phys. Rev. Lett.* 85, No.1 (2000) 110-113
- CONG96 'Low temperature C-C bond scission during ethanol decomposition on Pt (331)', Y. Cong, V. van Spaendonk, R.I. Masel, *Surf. Sci.* 385 (1997) 246-258
- CRAMM97 S. Cramm, K. A. Friedrich, K. -P. Geyzers, U. Stimming, R. Vogel, *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 189
- CROWN00 'Research Towards Designing High Activity Catalysts for Fuel Cells: Structure and Reactivity, 3rd International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems', A. Crown, H. Kim, G.Q. Liu I. R. de Moraes, C. Rice, A. Wieckowski, *J. new. Mat. Electrochem. Systems*, im Druck
- CUZDI93 'Entwicklung und Realisierung einer hochauflösenden Ansteuer Elektronik für ein Rastertunnelmikroskop', S. Cuzdi, Diplomarbeit, Universität der Bundeswehr München (1993)
- DALB941 'TDS study of the anodic layer on emersed polycrystalline platinum', R. Dalbeck, H.W. Buschmann, W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.* 369 (1994) 233-245
- DALB942 'Ex-situ TDS investigation of carbon monoxide electrosorbed on polycrystalline platinum', R. Dalbeck, H.W. Buschmann, W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.* 372 (1994) 251-259
- DAV76 'Handbook of Auger Electron Spectroscopy', L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach and R.E. Weber, Physical Electronics Industries, Inc. (1976)
- DAW84 'Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals.', M.S. Daw and M.I. Baskes, *Physical Review B*, 29 (1984) 6443
- DAW93 'The Embedded Atom Method: A review of theory and applications', M.S. Daw, S.M. Foiles, and M.I. Baskes, *Materials Science Reports*, 9 (1993) 251
- DENU95 'A description of the Scanning Electrochemical Microscope and of its Applications', G. Denuault, M.H. Troise Frank and S. Nagues, 'Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface, A. Gewirth, H. Siegenthaler (Hrsg.) Kluwer Academic Publishers, NATO ASI Series E. 'Applied Sciences', Vol. 288 (1995) 69
- DON92 'The dependence of the surface diffusion coefficients of gold atoms on the potential: its influence on reconstruction of metal lattices', J.M. Doña, J.G. Velasco, *Surf. Sci.* 274 (1992) 205-214
- DUIS99 'High temperature growth of Pt on the Rh(111) surface', M. Duisberg, M. Dräger, K. Wandelt, E.L.D. Gruber, M. Schmid, P. Varga, *Surf. Sci.* 433-435 (1999) 554-558

- ENDO99 'Oxidation of methanol by molecularly adsorbed oxygen on Pt(111) under vacuum and ambient pressure conditions studied by infrared reflection adsorption spectroscopy: identification of formate intermedi', M. Endo, T. Matsumoto, J. Kubota, K. Domen, C. Hirose, *Surf. Sci. Lett.* 441 (1999) L931-L937
- ENG98 'Nanofabrication of small palladium clusters on Au(111) electrodes with a scanning tunneling microscope', G.E. Engelmann, J.C. Ziegler, D.M. Kolb, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) L33-L35
- ENGE79 'Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals', T. Engel, G. Ertl, *Adv. Catal.* 28 (1979) 1
- ERL00 'Nonclassical Smoothing of Nanoscale Surface Corrugations', J. Erlebacher, M.J. Aziz, E. Chason, M.B. Sinclair, J. A. Floro, *Phys. Rev. Lett.* 84, No.25 (2000) 5800-5803
- ESCH94 'Origin of Oxygen Induced Layer-By-Layer Growth in Homoepitaxy on Pt(111)', S. Esch, M. Hohage, Th. Michely, G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* 72, No.4 (1994) 518-521
- FEIB00 'Step- versus kink-formation energies on Pt(111)', Peter J. Feibelman, *Surf. Sci.* 463 (3) (2000) L661-L665
- FEIB98 'Interlayer Self-Diffusion on Stepped Pt(111)', P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* 81, No.1 (1998) 168-171
- FEUL80 'Simple ways to improve "flash desorption" measurements from single crystal surfaces', P. Feulner, D. Menzel, *J. Vac. Sci. Technol.* 17 (2) (1980) 662-663
- FIGU93 'Scanning-tunneling-microscopy study of the growth of cobalt on Cu(111)', J. de la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal, R. Miranda, *Phys. Rev. B* 47, No.19 (1993) 13043-13046
- FIGU94 'Surface etching and enhanced diffusion during the early stages of the growth of Co on Cu(111)', J. de la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal, R. Miranda, *Surf. Sci.* 307-309 (1994) 538-543
- FRA93 D.G. Frank, O.M.R. Chyan, T. Golden, A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 3829
- FRAN92 K. Franaszczuk, E. Herrero, P. Zelenay, A. Wieckowski, J. Wang, R. I. Masel, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 8509
- FREL95 'On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt', T. Frelink. W. Visscher, J. A.R. van Heen, *Surf. Sci.* 335 (1995) 353-360
- FRIED95 'Catalytic activity of a Pt(111) Electrode Modified by Ruthenium Deposition: A combined STM and IR-Spectroscopy Study', K. A. Friedrich, K. -P. Geyzers, U. Stimming, J. Stumper and R. Vogel, in "First International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells", ed. A. R. Landgrebe, S. Gottesfeld and G. Halpert, *The Electrochem. Soc. Proceedings Series*, Vol. 95-23 (1995) 299
- FRIED99 'Bulk Metal Electrodeposition in the Sub-monolayer Regime: Ru on Pt(111)', K. A. Friedrich, K.-P. Geyzers, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, *Zeitschr. Phys. Chem.* 208 (1999) 137-150
- FURU99 'Structural changes at various Pt single crystal surfaces with potential cycles in acidic and alkaline solutions', N. Furuya, M. Shibata, *J. Electroanal. Chem.* 467 (1-2) (1999) 85-91
- GAAR81 'Principal Component Analysis of Auger Line Shapes At Solid-Solid-Interfaces', S.W. Gaarenstrom, *Appl. Surf. Sci.* 7 (1981) 7-18
- GASS1858 'On the Stratifications and Dark Band in Electrical Discharges as observed in Torricellian Vacua', J.P. Gassiot, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 1 (1858) 148
- GAST931 'LEIS and AES on sputtered and annealed polycrystalline Pt-Ru alloys', H.A. Gasteiger, P.N. Ross, Jr., E.J. Cairns, *Surf. Sci.* 293 (1993) 67
- GAST932 'Methanol Electrooxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys', H.A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross Jr., E. Cairns, *J. Phys. Chem.* 97, No.46 (1993) 12020-12029
- GAST941 'Temperature -Dependent Methanol Electro-Oxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys', H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, Jr., E.J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1795
- GAST942 'CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt-Ru-Alloys', H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross Jr., E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.* 98, No.2 (1994) 617-625
- GAST943 'Electro-Oxidation of Small Organic Molecules on Well-Characterized Pt-Ru Alloys', H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross Jr., E. J. Cairns, *Electrochim. Acta* 39, No. 11/12 (1994) 1825-1832
- GAST951 'H<sub>2</sub> and CO-Oxidation on Well-Characterized Pt, Ru and Pt-Ru. 1. Rotating Disk Electrode Studies of the Pure Gases Including Temperature Effects', H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross, *J. Phys. Chem.* 99, No.20 (1995) 8290-8301
- GAST952 'Electrooxidation of CO and H<sub>2</sub>/CO-Mixtures on a Well-Characterized Pt<sub>3</sub>Sn Electrode Surface', H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, Jr., *J. Phys. Chem.* 99, No. 22 (1995) 8945-8949
- GAST953 'H<sub>2</sub> and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 2. Rotating Disk Electrode Studies of CO/H<sub>2</sub> Mixtures at 62°C', H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, Jr., *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16757-16767

- GAST96 'Structural effects in electrocatalysis: electrooxidation of carbon monoxide on Pt<sub>3</sub>Sn single-crystal alloy surfaces', H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross Jr., *Catalysis Letters* 36 (1996) 1
- GAST97 'On the Differences in the Reaction Mechanism for CO and CO/H<sub>2</sub> Electrooxidation on PtRu and PtSn Alloy Electrodes', H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, Jr., LBNL-40196 UC1501 (1997) 1-14
- GER97 'Electrocatalysis', H. Gerischer, W. Vielstich, in "Handbook of Heterogenous Cataylsis", G. Ertl (ed.), Wiley-VCH Weinheim (1997) 1325-1339
- GEW95 'Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface', A. Gewirth, H. Siegenthaler (Hrsg.) Kluwer Academic Publishers, NATO ASI Series E. 'Applied Sciences', Vol. 288 (1995)
- GIBS90 'Step effects in the thermal decomposition of methanol on Pt(111)', K.D. Gibson, L.H. Dubois, *Surf. Sci.* 233 (1990) 59-64
- GLEICH97 'Correlation between local substrate structure and local chemical properties: CO adsorption on well-defined bimetallic Au/Pd(111) surfaces', B. Gleich, M. Ruff, and R.J. Behm, *Surf. Sci.* 386 (1997) 48-55
- GODF93 'Bismuth adsorption on Pt(110) and the coadsorption of carbon monoxide', D.C. Godfrey, B.E. Hayden, A.J. Murray, R. Parsons, D.J. Pegg, *Surf. Sci.* 294 (1993) 33-42
- GOM78 M. M. El Gomati, M. Prutton, *Surf. Sci.* 72 (1978) 485
- GROOV 1853 W.R. Groove, *Phil. Mag.* 5 (1853) 203
- GSELL98 'Effect of Substrate Strain on Adsorption', M. Gsell, P. Jakob, and D. Menzel, *Science*, 280 (1998) 717
- GUM90 'Lateral surface Stark effect in chemisorbed molecules', B. Gumhalter, K. Hermann, K. Wandelt, *Vacuum* 41 (1990) 192-194
- HAB91 C. T. Hable, M. S. Wrighton, *Langmuir* 7 (1991) 1305
- HADJ95 'Analytical compensation of stray capacitance effect in Kelvin probe measurements', A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas, B. Equer, *Rev. Sci. Instr.* 66, No.11 (1995) 5272
- HAMM97 'Structure sensitivity in adsorption: CO interaction with stepped and reconstructed Pt surfaces', B. Hammer, O.H. Nielsen, and J.K. Nørskov, *Catalysis Letters*, 46 (1997) 31
- HAMM99 'Bond activation at monatomic steps: NO dissociation at corrugated Ru(0001)', B. Hammer, *Physical Review Letters*, 83 (1999) 3681
- HAMN99 A. Hamnett, in 'Interfacial Electrochemistry: Accomplishments and Challenges', A. Wieckowski, (ed.), Marcel Dekker: New York (1999)
- HAN91 'Electrochemical Oxidation of Methanol on Tin-Modified Platinum Single-Crystal Surfaces', A. N. Haner, P.N. Ross Jr., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3740
- HAN92 'Surface composition determination of Pt-Sn alloys by chemical titration with carbon monoxide', A. N. Haner, P.N. Ross Jr., U. Bardi, A. Atrei, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 2718
- HANS91 'Self-diffusion on copper surfaces', L. Hansen, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 6523
- HARR78 'Low Energy Ion Impact Phenomena on Single Crystal Surfaces', D.E. Harrison Jr., P.W. Kelly, B.J. Garrison, N. Winograd, *Surf. Sci.* 76 (1978) 311
- HART96 'Comparative Scanning-Tunneling-Microscopy Investigations of Nanostructures Prepared by Different Techniques', E. Hartmann, P. Radojkovic, M. Schwartzkopff, M. Enachescu and P. Marquardt, *Appl. Surf. Sci.* 107 (1996) 212-217
- HENZ94 'Oberflächenphysik des Festkörpers', Martin Henzler, Wolfgang Göpel, B.G. Teubner, Stuttgart (1994)
- HER90 'Perturbation of the adsorbate electronic structure by local fields at surface defects', K. Hermann, B. Gumhalter, K. Wandelt, *Surf. Sci.* 251/252 (1991) 1128-1132
- HERR99 'STM Images of Ruthenium Submonolayers Spontaneously Deposited on a Pt(111) Electrode', E. Herrero-Rodriguez, J. M. Feliu and A. Wieckowski, *Langmuir* 15 (1999) 4944-4948
- HEU94 'Entwicklung eines prozeßrechnergestützten Raster-Tunnelmikroskops und Morphologie-Bestimmung des Halbleiters Siliziumkarbid', Peter Heuell, Dissertation, Universität der Bundeswehr München (1994)
- HOFL98 'Spectroscopic Techniques: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Auger Electron Spectroscopy, and Ion Scattering Spectroscopy', G.B. Hoflund, in "Handbook of Surface and Interface Analysis", J.C. Riviere, S. Myhra (eds.), Marcel Dekker, New York (1998) 57-158
- HOFM94 'Depth profiling in AES and XPS', S. Hofmann, in D. Briggs, M.P. Seah, 'Practical Surface Analysis', Vol. 1, second edition, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-92081-9 (1994) 143-199
- HOH96 'Atomic processes in Low Temperature Pt-Dendrite Growth on Pt(111)', M. Hohage, M. Bott, M. Morgenstern, Z. Zhang, T. Michely, G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* 76, No.13 (1996) 2366-2369



- HOPS77 H. Hopster, H. Ibach, G. Comsa, J. Catal. 46 (1977) 37
- HOR94 'Temperature dependence of the xenon-layer morphology on platinum (111) studied with scanning tunneling microscopy', S. Horch, P. Zeppenfeld, G. Comsa, Surf. Sci. 331-333 (1995) 908-912
- HOST96 Mit STM, LEED und AES bestimmte Oberflächenrekonstruktionen von hexagonalem Siliziumkarbid', H.E. Hoster, Diplomarbeit, Universität Bonn / Universität der Bundeswehr München (1996)
- HOST97 'Morphology and atomic structure of the SiC(000-1) surface reconstruction', H.E. Hoster, M.A. Kulakov, B. Bullemer, Surf. Sci. Lett. 382 (1997) L658-L665
- HRBEK97 'STM study of Au growth on S-modified Ru (0001)', J. Hrbek, A.K. Schmid, M.C. Bartelt, R.Q. Hwang, Surf. Sci. Lett. 385 (1997) L1002-L1009
- HVST98 Carl. H. Haman, Wolf Vielstich, 'Elektrochemie', Wiley-VCH (1998)
- HWANG91 'Fractal growth of two-dimensional islands: Au on Ru (0001)', R.Q. Hwang, J. Schröder, C. Günther, R.J. Behm, Phys. Rev. Lett. 47, No.23 (1991) 3279-3282
- ICHI86 S. Ichimura and R. Shimizu, Surf. Sci. 112 (1986) 386
- ICHI97 'Thermal relaxation of silicon islands and craters on silicon surfaces', A. Ichimiya, Y. Tanaka, K. Hayashi, Surf. Sci. 386 (1997) 182-194
- IKEM00 'Adlayer structures of CO adsorbed on Ru(0001) electrode studied by in-situ STM combined with IRAS', N. Ikemiya, T. Senna, M. Ito, Surf. Sci. 464 (2000) L681-L685
- ISHI00 'Oxidation of methanol on platinum, ruthenium and mixed Pt-M metals (M=Ru, Sn): a theoretical study', Yasuyuki Ishikawa, Meng-Sheng Liao and Carlos R. Cabrera, Surf. Sci. 463 (1) (2000) 66-80
- IWA00 'Methanol Oxidation on PtRu Electrodes; Influence of Surface Structure and Pt-Ru Atom Distribution', T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W. F. Lin, W. Vielstich, Langmuir 16 (2000) 522-529
- IWA87 'In Situ Infrared Spectroscopy, a Tool to Characterize the Electrochemical Interface at a Molecular Level', T. Iwasita, F.C. Nart, in: H. Tobias, H. Gerischer (Eds.), 'Advances in Electrochemical Science and Engineering', Vol.4 VCH, Weinheim (1995)
- IWA90 'An FTIR Study of the Catalytic Activity of a 85:15 Pt:Ru Alloy for Methanol Oxidation', T. Iwasita, F.C. Nart, W. Vielstich, J. Phys. Chem. 94 (1990) 1030
- IWA902 T. Iwasita, F.C. Nart, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 94 (1990) 1030
- IWA92 T. Iwasita, F.C. Nart, B. Lopez, W. Vielstich, Electrochim. Acta 37 (1992) 2361
- IWA97 'Electrocatalysis of Organic Oxidations: Influence of Water Adsorption on the Rate of Reaction', T. Iwasita, X.H. Xia, H.D. Liess, W. Vielstich, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 7542
- JABL80 A. Jablonski, Surf. Interface Anal. 2 (1980) 39
- JACOB96 'Island shapes in homoepitaxial growth of Pt(111)', J. Jacobsen, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, Surf. Sci. 359 (1996) 37-44
- JAKU90 'Spatiotemporal Concentration Patterns in a Surface Reaction: Propagating and Standing Waves, Rotating Spirals, and Turbulence', S. Jakubith, H.H. Rothermund, W. Engel, A. von Oertzen, G. Ertl, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 3013-3016
- JARVI98 'Fundamental Aspects of Vacuum and Electrocatalytic Reactions of Methanol and Formic Acid on Platinum Surfaces', T. D. Jarvi, E.M. Stuve, in: 'Electrocatalysis', J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.) Wiley-VCH Chapter 3 (1998) 75-153
- JEON91 'Feedback system response in a scanning tunneling microscope', D Jeon, R. F. Willis, Rev. Sci. Instr. 62, No.6 (1991) 1650
- JOHN99 'Elektrochemisches Verhalten von im UHV präparierten Bimetallischen Platin/Ruthenium Elektrokatalysatoren nach STM-Untersuchungen ihrer Oberflächenmorphologie', Alexander John-Anacker, Diplomarbeit, Universität Bonn / Universität der Bundeswehr München (1999)
- KALFF98 'How Sensitive is Epitaxial Growth to Adsorbates?', M. Kalff, G. Comsa, T. Michely, Phys. Rev. Lett. 81, No. 6 (1998) 1255-1258
- KALFF99 'No coarsening in Pt(111) homoepitaxy', M. Kalff, P. Šmilauer, G. Comsa, T. Michely, Surf. Sci. Lett. 426 (1999) L447-L453
- KAU95 'Mixed Methanol Oxidation / Oxygen Reduction Currents on a Carbon Supported Pt Catalyst', P.S. Kauranen, E. Skou, J. Electroanal. Chem. 408 (1995) 189
- KE96 'Chemical and matrix effects on sensitivity factors in electron spectroscopies, Part I: C and Si containing materials', R. Ke, R. T. Haasch, N. Finnegan, L.E. Döttl, R.C. Alkie, H.H. Farrell, J. Vac. Sci. Technol. A 14 (1996) 80
- KELL84 R. Kelly, in "Ion Bombardment Modification of Surfaces", O. Auciello, R. Kelly (eds.), Elsevier Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo (1984) 79

- KELV1898 Lord Kelvin, *Philos. Mag.* 46 (1898) 82
- KIBL00 'In-situ STM characterisation of the surface morphology of platinum single crystal electrodes as a function of their preparation', L.A. Kibler, A. Cuesta, M. Kleinert and D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* 481 (2000) 177-182
- KOLB001 'Das Rastertunnelmikroskop und seine Verwendung in der Elektrochemie', D.M. Kolb, *Bunsen-Magazin* 2 (2000) 4-11
- KOLB002 'On the unusual electrochemical stability of nanofabricated copper clusters', D.M. Kolb, G.E. Engelmann and J.C. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 1123-1125
- KOLB74 'Underpotential Deposition of Metals and Work Function Differences', D.M. Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.* 54 (1974) 25
- KOLB87 D.M. Kolb, *Z. Phys. Chem. NF* 154 (1987) 179
- KOLB90 D.M. Kolb, G. Lehmpfuhl, M.S. Zei, in: C. Gutierrez, C. Melenderes (Eds.), 'Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry', Kluwer Academic Publ., Netherlands, 1990, pp381-382
- KOLB97 'Nanofabrication of small copper clusters on gold(111) electrodes by scanning tunneling microscopy', D.M. Kolb, R. Ullmann, T. Will, *Science* 275 (1997) 1097-1099
- KOLB98 'Electrochemical nanostructuring', D.M. Kolb, R. Ullmann, J.C. Ziegler, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 2751-2760
- KOP96 'Combined work function and STM study on growth, alloying and oxidation of epitaxial aluminium films on Ru(0001)', E. Kopatzki, H.-G. Keck, I.D. Baikie, J. A. Meyer, R. J. Behm, *Surf. Sci. Lett.* 345 (1996) L11-L18
- KOTR00 'Submonolayer growth with decorated island edges', M. Kotrla, J. Krug, P. Šmilauer, *Surf. Sci.* 454-456 (2000) 681-685
- KRAU94 'Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules', M. Krausa, W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.* 379 (1994) 307-314
- KRUG97 'On the shape of wedding cakes', J. Krug, *J. of Stat. Phys.* 87, No.3/4 (1997) 505-518
- KUEV98 'Investigation of methanol crossover and single electrode performance during PEMDMFC operation - A study using a solid polymer electrolyte fuel cell system', A. Küver, W. Vielstich, *J. Power Sources* 74 (1998) 211-218
- KULA971 'Cooling rate determination of Si samples in a radiative quench and observation of an apparent temperature shift of the 1x1-7x7 surface phase transition', M.A. Kulakov, H. Hoster, Z. Zhang, B. Bullemer, *Surf. Sci. Lett.* 376 (1997) L414-L418
- KULA972 'Morphology and atomic structure of SiC(0001) surfaces: a UHV STM study', M.A. Kulakov, H. Hoster, G. Henn, B. Bullemer, *Mat. Sci. Eng. B* 46 (1997) 227-230
- KUNG00 'Sum-frequency generation spectroscopic study of CO adsorption and dissociation on Pt(111) at high pressure and temperature', K.Y. Kung, P. Chen, F. Wei, Y.R. Shen and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* 463 (2) (2000) L627-L633
- KUNTZE99 'Reconstruction and dislocation network formation on the (111) surface of the ordered alloy Pt<sub>3</sub>Sn', J. Kuntze, S. Speller, W. Heiland, A. Atrei, I. Spolveri, and U. Bardi, *Physical Review B*, 59 (1999) R16005
- LAM77 Y.L. Lam, J. Criado, M. Boudart, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 461
- LAND98 'STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition', T.A. Land, T. Michely, R.J. Behm, J. C. Hemminger, G. Comsa, *Surf. Sci.* 164 (1992) 261-270
- LANDS99 '„Analysis of thermal vibrations by temperature-dependent low energy diffraction: comparison of soft modes of pure and O/coadsorbed CO on Ru(0001)“, J. Landskron W. Moritz, B. Narloch, G. Held, D. Menzel, *Surf. Sci.* 441 (1999) 91-106
- LAUT94 '„Subsurface Oxygen on Pt(100): kinetics of the transition from chemisorbed to subsurface state and its reaction with CO, H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>“, J. Lauterbach, K. Asura, H.H. Rotermund, *Surf. Sci.* 313 (1994) 52-63
- LEHM99 'Electron diffraction and electron microscopy of electrode surfaces', G. Lehmpfuhl, Y. Uchida, M.S. Zei and D.M. Kolb, In: *Imaging of Surfaces and Interfaces*, eds. J. Lipkowski and P.N. Ross, Wiley-VCH, New York (1999) 57-98
- LEIVA97 'Effect of Adatoms in the Electrocatalysis of HCOOH Oxidation. A Theoretical Model', E. Leiva, T. Iwasita, E. Herrero, J.M. Feliu, *Langmuir* 13 (1997) 6287
- LEU91 'A New Combined Ultrahigh Vacuum and Electrochemical Apparatus', L.-W. Leung, T. W. Gregg, D.W. Goodman, *Rev. Sci. Instr.* 62 (1991) 1857
- LI97 'Structural and vibrational properties of 6H-SiC(0001) surfaces studied using STM/HREELS', L. Li, C. Tindall, O. Takaoka, Y. Hasegawa, T. Sakurai, *Surf. Sci.* 385 (1997) 60-65

- LIAN93 'Core and Valence Band Photoelectron Spectroscopic Studies of Nickel Oxidation in an Anaerobic Liquid Cell', Yuanling Liang, Dilip K. Paul, Yaoming Xie, Peter M.A. Sherwood, *Anal. Chem.* 65 (1993) 2276-2281
- LIAO00 'A theoretical study of CO adsorption on Pt, Ru and Pt-M (M=Ru, Sn, Ge) clusters', M-S. Liao, C. R. Cabrera, Y. Ishikawa, *Surf. Sci.* 445 (2000) 267-282
- LIN96 'Studies of the role of water in the electrocatalysis of methanol oxidation', A.S. Lin, A.D. Kowalak, W.E. O'Grady, *J. Power Sources* 58 (1996) 67-72
- LIN99A 'Catalysis of CO Electrooxidation at Pt, Ru and PtRu Alloy. An in Situ FTIR study', W.F. Lin, T. Iwasita, W. Vielstich, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3250-3257
- LIN99B 'Electrocatalytic activity of Ru modified Pt(111) electrodes towards CO oxidation', W.-F. Lin, M.S. Zei, M. Eiswirth, G. Ertl, T. Iwasita, and W. Vielstich, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 6968
- LINKE94 'Interaction of Hydrogen with Cu<sub>3</sub>Pt(111): Dissociation via isolated Pt Atoms', R. Linke, U. Schneider, H. Busse, C. Becker, U. Schröder, G.R. Castro, K. Wandelt, *Surf. Sci.* 307-309 (1994) 407
- LIU00 'Potential-Dependent Infrared Absorption Spectroscopy of Adsorbed CO and X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Arc-Melted Single-Phase Pt, PtRu, PtOs, PtRuOs, and Ru Electrodes', R. Liu, H. Iddir, Q. Fan, G. Hou, A. Bo, K.L. Ley, E.S. Smotkin, Y.-E. Sung, H. Kim, S. Thomas, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3518-3531
- LIU93 'A Kinetic Mechanism for Island Shape Variations Caused by Changes in the Growth Temperature', S. Liu, Z. Zhang, G. Comsa, H. Metiu, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2967
- LIU96 'Inter-layer diffusion and motion of adatoms in the vicinity of steps', S. Liu, H. Metiu, *Surf. Sci.* 359 (1996) 245-252
- LIU98 'Methanol Oxidation on Nafion Spin-Coated Polycrystalline Platinum and Platinum Alloys', L. Liu, R. Viswanathan, R. Liu, E.S. Smotkin, *Electrochem. and Sol. State Lett.* 1(3) (1998) 123-125
- LOP95 'Surface Studies of Pt-Ru Electrodeposits on Gold', B.A. López De Mishima, H.T. Mishima, G. Castro, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2491
- LOW78 'The Characterisation of Catalyst Surfaces by Cyclic Voltammetry', D.R. Lowde, J.O. Williams, B.D. McNicol, *Applications of Surf. Sci.* 1 (1978) 215-240
- LUND991 'An atomic scale study of the Co induced dendrite formation on Pt(111)', E. Lundgren, B. Stanka, W. Koprolin, M. Schmid, P. Varga, *Surf. Sci.* 423 (1999) 357-363
- LUND992 'Interlayer Diffusion of Adatoms: A Scanning Tunneling Microscopy Study', E. Lundgren, B. Stanka, G. Leonardelli, M. Schmid, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* 82, No.25 (1999) 5068-5071
- MAD75 'Adsorption of Oxygen and Oxidation of CO on the Ruthenium (001) Surface', T.E. Madey, A.H. Engelhardt, D. Menzel, *Surf. Sci.* 48 (1975) 304
- MAD85 T.E. Madey, C. Benndorf, *Surf. Sci.* 164 (1985) 602
- MAGN00 'Electrochemical Video-STM', L. Zitzler, B. Gleich, O.M. Magnussen, and R.J. Behm, *Proc. Electrochem. Soc.* 99(28) (2000) 29-38
- MAGN99 'Structure and growth in metal epitaxy on low-index Au surfaces--a comparison between solid - electrolyte and solid - vacuum interfaces', O.M. Magnussen, R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.* 467 (1-2) (1999) 258-269
- MARK95 'Electro-Oxidation Mechanisms of Methanol and Formic Acid on Pt-Ru Alloy Surfaces', N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross Jr., X. Jiang, I. Villegas, M. J. Weaver, *Electrochim. Acta* 40, No. 1 (1995) 91-98
- MARR93 'Technology of Proximal Probe Lithography', Christie R.K. Marrian, *Spie Optical Engineering Press*, Bellingham, Washington (1993)
- MART72 'The adsorption and decomposition of CO on Pt(111)', J. M. Martinez and J. B. Hudson, *J. Vac. Sci. Technol.* 10, No.1 (1973) 35-38
- MAS96 R. I. Masel, „Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces“, John Wiley & Sons (1996)
- MATS93 'Reaction sites for carbon monoxide oxidation on a stepped platinum (112) surface: a spatial distribution study of product desorption', T. Matsushima, Y. Ohno, A. Rar, *Surf. Sci.* 293 (1993) 145-151
- MATS97 'Identification and switchover of reaction sites in CO oxidation on Pt (113) and (112)', T. Matsushima, H. Akiyama, A. Lesar, H. Sugimura, G.E.D. Torre, T. Yamanaka, Y. Ohno, *Surf. Sci.* 386 (1997) 24-33
- MAVR00 'Effect of strain on the reactivity of metal surfaces', M. Mavrikakis, B. Hammer, and J.K. Nørskov, *Physical Review Letters*, 81 (1998) 2819
- MCBR95 'In Situ X-Ray Absorption Studies of a Pt-Ru catalyst', J. McBreen, S. Mukerjee, *J. Electrochem. Soc.* 142, No.10 (1995) 3399-3404

- MCNIC77 B.D. McNichol, R.T. Short, J. Electroanal. Chem. 81 (1977) 249
- MENZ75 D. Menzel, in "Interactions on Metal Surfaces", R. Gomer (ed.), Springer, Berlin (1975) 101
- MICH910 Thomas Michely, "Rastertunnelmikroskopuntersuchung der Morphologie von Pt(111) nach Ionenbeschuss", Dissertation Universität Bonn / IGV-Jülich (1991)
- MICH911 'Generation and nucleation of adatoms during ion bombardment of Pt(111)', T. Michely, G. Comsa, Phys. Rev. B. Vol. 44, No. 15 (1991) 8411-8414
- MICH912 'Temperature dependence of the sputtering morphology of Pt(111)', Th. Michely, G. Comsa, Surf. Sci. 256 (1991) 217-226
- MICH913 'Morphological effects induced by the formation of a Pt-adatom lattice gas', T. Michely, T. Land, U. Littmark, G. Comsa, Surf. Sci. 272 (1992) 204-210
- MICH93 'Inversion of growth speed anisotropy in two dimensions', T. Michely, M. Hohage, M. Bott, G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 70, No.25 (1993) 3943-3946
- MICHA83 'A LEED determination of the Structures of Ru(001) and of CO/Ru(001)(V3xV3)R30°', G. Michalk, W. Moritz, H. Pfnür, D. Menzel, Surf. Sci. 129 (1983) 92
- MONG98 'CO adsorption and oxidation on bimetallic Pt/Ru(0001) surfaces - a combined STM and TPD/TPR study', F. Buatier de Mongeot, M. Scherer, B. Gleich, E. Kopatzki, R.J. Behm, Surf. Sci. 411 (1998) 249-262
- MORG99 'Local correlations during Ostwald ripening of two-dimensional islands on Ag(111)', K. Morgenstern, G. Rosenfeld, G. Comsa, Surf. Sci. 441 (1999) 289-300
- MORI97 'CO adsorption and dissociation on Pt (111) and Ni (111) surfaces', Y. Morikawa, J.J. Mortensen, B. Hammer, J.K. Nørskov, Surf. Sci. 386 (1997) 67-72
- MÜL96 'The structure of Co films on Cu(111) up to 15 ML', S. Müller, G. Kostka, J. de la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal, R. Miranda, K. Heinz, K. Müller, Surf. Sci. 352-354 (1996) 46-49
- NAGL95 'Subsurface islands and superstructures of Cu on Pb(111)', C. Nagl, E. Platzgummer, M. Schmid, P. Varga, S. Speller, W. Heiland, Surf. Sci. 352-354 (1996) 540-545
- OET96 'Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using H<sub>2</sub>/CO as Fuel Gas', H.-F. Oetjen, V.M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila, J. Electrochem. Soc. 143, No.12 (1996) 3838-3843
- OGA97 'Direct observation of the molecular interaction between chemisorbed CO and water overlayer on Pt(111)', H. Ogasawara, J. Yoshinobu, M. Kawai, Surf. Sci. 286 (1997) 73-77
- ÖZDEM90 'Morphological equilibration of a corrugated crystalline surface', M. Özdemir, A. Zangwill, Phys. Rev. B 42, No.8 (1990) 5013-5024
- PAFF86 'Adsorption and growth modes of Bi on Pt(111)', M.T. Paffet, C.T. Campbell, T.N. Taylor, J. Chem. Phys. 85, No.10 (1986) 6177-6185
- PAL88 'Design and performance of a Kelvin probe for the study of topographic work functions', J. M. Palau, J. Bonnet, J. Phys. E. 21 (1988) 674
- PARK89 'Study of High Coverages of Atomic Oxygen on the Pt(111)-surface', D. Holmes Parker, Michael E. Bartram, B. E. Koel, Surf. Sci. 217 (1989) 489-510
- PARS88 R. Parsons, T. VanderNoot, J. Electroanal. Chem. 257 (1988) 9
- PED91 'In-Situ FT-IRAS Study of the CO Oxidation Reaction over Ru(001)', C.H.F. Peden, D.W. Goodman, M.D. Weisel, F.M. Hoffmann, Surf. Sci. 253 (1991) 44
- PED99 'How a gold substrate can increase the reactivity of a Pt overlayer', M.Ø. Pedersen, S. Helveg, A. Ruban, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, J.K. Nørskov, F. Besenbacher, Surf. Sci. 426 (1999) 395-409
- PEEB82 'The interaction of coadsorbed hydrogen and carbon monoxide on Ru(001)', D.E. Peebles, J.A. Schreifels, J.M. White, Surf. Sci. 116 (1982) 117-134
- PEEB82 'The interaction of coadsorbed hydrogen and carbon monoxide on Ru(001)', D. E. Peebles, J. A. Schreifels, J. M. White, Surf. Sci. 116 (1982) 117-134
- PEUC84 M. Peuckert, H.P. Bonzel, Surf. Sci. 145 (1984) 239
- PFNÜR90 'High Resolution Vibrational Spectroscopy of CO on Ru(001): The Importance of Lateral Interactions', H. Pfnür, D. Menzel, F.M. Hoffmann, A. Ortega, A.M. Bradshaw, Surf. Sci. 93 (1980) 431
- PIMP985 'Crystal growth - the abc', Alberto Pimpinelli, Jacques Villain, in: 'Physics of Crystal Growth' Cambridge University Press, Cambridge (1998) 70-87
- PIMP986 'Growth and evaporation on a stepped surface', Alberto Pimpinelli, Jacques Villain, in: 'Physics of Crystal Growth' Cambridge University Press, Cambridge (1998) 88-110
- PIR97 'UHV simulation of the electrochemical double layer: adsorption of HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O on Au(111)', G. Pirug, H.P. Bonzel, Surf. Sci. 405 (1998) 87-103

- PÖTSCH90 'A STM investigation of the nucleation and growth of thin Cu and Au films on Ru(0001)', G. Pötschke, J. Schröder, C. Günther, R. Q. Hwang, R. J. Behm, Surf. Sci. 251/252 (1991) 592-596
- POWE90 'Precision, accuracy, and uncertainty in quantitative surface analyses by Auger-electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy', C.J. Powell, M.P. Seah, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (2) (1990) 735-761
- PRATT78 William K. Pratt, „Digital Image Processing“, Wiley & Sons Ltd. (1978)
- PRIE00 „Surface energetics in a heteroepitaxial model system: Co/Cu(111)“, J.E. Prieto, J. de la Figuera, R. Miranda, Phys. Rev. B 62, No.3 (2000) 2126-2133
- QUATE90 „Surface Modification with STM and AFM“, C.F. Quate, in "Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods", R.J. Behm, N. Garcia, H. Rohrer (eds.), Series E: Applied Sciences, Vol. 184, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1990) 2
- QUATE91 „Manipulation and Modification of Nanometer Scale Objects with the STM“, C.F. Quate, in 'Highlights in Condensed Matter Physics and Future Prospects', L. Esaki (Ed.), Plenum Press, New York (1991) 573-630
- RENI98 „In-depth Analysis: Methods for Depth Profiling“, F. Reniers, in "Handbook of Surface and Interface Analysis", J.C. Riviere, S. Myhra (eds.), Marcel Dekker, New York (1998) 255-295
- RETT88 A. Rettori, J. Villain, J. Phys. (Paris) 49 (1988) 257
- RICE00 'In Situ Study of Carbon Monoxide Adsorbed onto Commercial Fuel-Cell-Grade Carbon-Supported Platinum Nanoparticles: Correlation with <sup>13</sup>C NMR-Results', C. Rice, Y.Y. Tong, E. Oldfield, A. Wieckowski, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 5803-5807
- RICH95 'Surface and electrochemical characterization of electrodeposited PtRu alloys', F. Richarz, B. Wohlmann, U. Vogel, H. Hoffschulz, K. Wandelt, Surf. Sci. 335 (1995) 361-371
- RITTY81 'Conditions necessary to get meaningful measurements from the Kelvin method', B. Ritty, F. Wachtel, R. Manquenouille, F. Ott, J. B. Donnet, J. Phys. E. 15 (1982) 310
- RIV90 'Surface analytical techniques', J. C. Riviere, Oxford University Press, ISBN 0-19-851370-4 (1990)
- RIVI94 'Instrumentation', J. C. Riviere, in D. Briggs, M.P. Seah, 'Practical Surface Analysis', Vol. 1, second edition, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-92081-9 (1994) 19-83
- RODR97 'Cleavage of the C-C Bond during the Electrooxidation of 1-Propanol and 2-Propanol: Effect of the Pt Morphology and of Codeposited Ru', Isaide de A. Rodrigues, José Pio I. De Souza, Elena Pastor, Francisco C. Nart, Langmuir 13 (1997) 6829
- ROED93 'Changing morphology of metallic monolayers via temperature controlled heteroepitaxial growth', H. Röder, H. Brune, J.-P. Bucher, K. Kern, Surf. Sci. 298 (1993) 121-126
- ROSS951 'Methanol Electrocatalysis by Pt Alloys and Adatom-Modified Pt', P.N. Ross Jr., H.A. Gasteiger, Proceedings of the First International Symposium on New Materials for Fuel Cell Systems I (1995) 286-295
- ROSS98 'The Science of Electrocatalysis on Bimetallic Surfaces', P.N. Ross, in: 'Electrocatalysis', J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.) Wiley-VCH Chapter 2 (1998) 43-74
- SACHT83 „Influence of Ensemble Size on CO Chemisorption and Catalytic n-Hexane Conversion with Au-Pt(111) Bimetallic Single Crystal Surfaces“, J.W.A. Sachtler, G.A. Somorjai, J. Catal. 81 (1983) 77
- SAIDY99 'Tensor LEED analyses for three chemisorbed structures formed by iodine on a Pt(111) Surface', M. Saidy, K.A.R. Mitchell, S.A. Furman, M. Labayen, and D.A. Harrington, Surface Review and Letters, 6 (1999) 871
- SASA97 'Coadsorption of CO and ammonia on Ru (001) studied by a temperature-programmed ESDIAD/TOF system', T. Sasaki, Y. Iwasawa, Surface Sci. Lett. 384 (1997) L798-L804
- SASH91 'In situ electrochemical scanning tunneling microscopy of single-crystal surfaces of Pt(111), Rh(111), and Pd(111) in aqueous sulfuric acid solution', K. Sashikata, N. Furuya, K. Itaya, J. Vac. Sci. Technol. B 9 (2) (1991) 457-464
- SAUT00 'Adsorption and energetic of isolated CO molecules on Pd(111)', P. Sautet, M. K. Rose, J.C. Dunphy, S. Behler, M. Salmeron, Surf. Sci. 453 (2000) 25-31
- SCHA89 'Atomic Resolution of Adsorbates on Metal Surfaces in Air: Iodine Adsorption on Pt(111)', B.C. Schardt, S.-L. Yau, F. Rinaldi, Science 243 (1989) 1052
- SCHER97 'Untersuchungen zu Wachstum und Oberflächenlegierungsbildung von Pt/Ru(0001) Schichtsystemen als Modell für bimetallische Pt/Ru-Katalysatoren mit STM und AES', Marc Scherer, Diplomarbeit, Universität Konstanz, Universität Ulm (1997)
- SCHERZ83 B.M.U. Scherzer, in "Sputtering by Particle Bombardment II". R. Behrisch (ed.), Springer Berlin, New York, Heidelberg (1983) 272

- SCHIFF97 'The (2CO+O) (2x2) / Ru (001) layer: preparation, characterization, and analysis of interaction effects in vibrational spectra', A. Schiffer, P. Jakob, D. Menzel, *Surf. Sci.* 389 (1997) 116-130
- SCHLICH93 'Techniques for wide range, high resolution and precision, thermal desorption measurements, I. Principles of apparatus and operation', H. Schlichting, D. Menzel, *Surf. Sci.* 285 (1993) 209-218
- SCHM94 'Work-function oscillations during Cu film growth on an oxygen precovered Ru(0001) surface: A basically old technique as a powerful film growth monitor', M. Schmidt, H. Wolter, M. Nohlen, K. Wandelt, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12(4) (1994) 1818-1824
- SCHM99 'Methanol electrooxidation on a colloidal PtRu-alloy fuel-cell catalyst', T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *Electrochem. Communic.* 1 (1999) 1-4
- SCHM00 'Electrocatalysis of Low Temperature Fuel Cell Reactions', T.J. Schmidt, Dissertation, Universität Ulm (2000)
- SEAH94 'Quantification of AES and XPS', M.P. Seah, in D. Briggs, M.P. Seah, 'Practical Surface Analysis', Vol. 1, second edition, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-92081-9 (1994) 201-255
- SHIM81 'Quantitative Analysis by Auger Electron Spectroscopy', R. Shimizu and S. Ichimura, Toyota Foundation Research Report I-006 No. 76-0175 (1981)
- SHIN97 'Simulation of the electric double layers on Pt (111)', Y. Shingaya, M. Ito, *Surf. Sci.* 386 (1997) 34-47
- SMI99 'Structural effects on the oxidation of HCOOH by bismuth modified Pt(111) electrodes with (110) monatomic steps', S.P.E. Smith, H.D. Abruna, *J. Electroanal. Chem.* 467 (1-2) (1999) 43-49
- SMIL931 'Morphology of singular and vicinal metal surfaces sputtered at different temperatures', P. Šmilauer, M.R. Wilby, D.D. Vvedensky, *Surf. Sci. Lett.* 291 (1993) L733-L738
- SMIL932 'Reentrant layer by layer growth: A numerical study', P. Šmilauer, M.R. Wilby, D.D. Vvedensky, *Phys. Rev. B* 47, No.7 (1993) 4119-4122
- SMIT98 'Compositional Analysis by Auger Electron and X-Ray Photoelectron Spectroscopy', G. C. Smith, in "Handbook of Surface and Interface Analysis", J.C. Riviere, S. Myhra (eds.), Marcel Dekker, New York (1998) 159-208
- SMOL41 'Anisotropy of the electronic work function of metals', R. Smoluchowski, *Phys. Rev.* 60 (1941) 661
- SORI96 'Ultrahigh Vacuum Surface Analytical Methods in Electrochemical Studies of Single-Crystal Surfaces', M.P. Soriaga, D.A. Harrington, J.L. Stickney, A. Wieckowski, in "Modern Aspects of Electrochemistry", B. E. Conway, J. O'M. Bockris and R. E. White (eds.), Plenum Press, New York 1996
- SOUZA00 'Performance evaluation of porous electrocatalysts via normalization of the active surface', J.P. Iúdice de Souza, T. Iwasita, F.C. Nart and W. Vielstich, *J. Appl. Electrochem.* 30(1) (2000) 43-48
- SPEL96 'The (1x2) and (1x4) structure on clean Pt(110) studied by STM, AES and LEED', S. Speller, J. Kuntze, T. Rauch, J. Bömermann, M. Huck, M. Aschoff, W. Heiland, *Surf. Sci.* 366 (1996) 251-259
- SPEL96 'The (1x2) and (1x4) structure on clean Pt(110) studied by STM, AES and LEED', S. Speller, J. Kuntze, T. Rauch, J. Bömermann, M. Huck, M. Aschoff, W. Heiland, *Surf. Sci.* 366 (1996) 251-259
- SPELL98 'Low-Temperature deposition of Co on Cu(111): effects on step etching', S. Speller, S. Degroote, J. Dekoster, G. Langrouche, J. E. Ortega, A. Närmann, *Surf. Sci. Lett.* 405 (1998) L542-L548
- SRIR99 'Reaction mechanism and dynamics of methanol electrooxidation on platinum(111)', S. Sriramulu, T.D. Jarvi, E.M. Stuve, *J. Electroanal. Chem.* 467 (1-2) (1999) 132-142
- SRIRA99 'Potential Dependent Dynamics of Methanol Electrooxidation on Pt(111)', Suresh Sriramulu, E.M. Stuve, *Interface* 8, No.1 (1999)
- STAN94 'Correlations of Atomic Structure and Reactivity at Solid-Gas and Solid-Liquid Interfaces', C.D. Stanners, D. Gardin, G.A. Somorjai, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 3279
- STIM00 'In-Situ STM studies of the self-assembling formation of boron surface phases on Si(111)', T. Stimpel, J. Schulze, H. E. Hoster, I. Eisele, H. Baumgärtner, *Appl. Surf. Sci.* 162-163 (2000) 384-389
- STOY81 'On the 2D-3D-transition in epitaxial thin film growth', S. Stoyanov, I. Markov, *Surf. Sci.* 116 (1982) 313-337
- STRAU81 'Digital Auger Data Processing in Ni-Co-Alloy Films and Cu/Ni-Co Layered Structures', Y.E. Strausser, D. Franklin, P. Courtney, *Thin Solid Films* 84 (1981) 145-153
- STRO92 'Microscopic aspects of the initial growth of metastable fcc iron on Au(111)', J. A. Strosio, D.T. Pierce, R.A. Dragoset, P.N. First, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10, No.4 (1992) 1981-1985
- STUM96 R. Stumpf, *Phys. Rev. B* 53 (1996) R4253
- STUVE95 'Relating the in-situ, ex-situ and non-situ environments in surface electrochemistry', E.M. Stuve, A. Krasnopoler, D.E. Sauer, *Surf. Sci.* 335 (1995) 177-185

- SUN00 'Potential-Dependent Infrared Absorption Spectroscopy of Adsorbed CO and X-ray Photoelectron Spectroscopy of Arc-Melted Single-Phase Pt, PtRu, PtOs, PtRuOs, and Ru Electrodes', Y.-E. Sung, H. Kim, S. Thomas, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B* 104, No.15 (2000) 3518-3531
- SUN94 'Kinetics of dissociative adsorption of formic acid on Pt(100), Pt(610), Pt(210 and Pt(110) single crystal electrodes in perchloric acid solution', Shi-Gang Sun, Yan Lin, Nan-Hai Li and Ji-Qian Mu, *J. Electroanal. Chem.* 370 (1994) 273-280
- SUN99 'Studies of kinetics of HCOOH oxidation on Pt(100), Pt(110), Pt(111), Pt(510) and Pt(911) single crystal electrodes', S. Sun, Y. Yang, *J. Electroanal. Chem.* 467 (1-2) (1999) 121-131
- TAN95 'In-situ scanning tunneling microscopy of bromine adlayers on Pt(111)', S. Tanaka, S.-L. Yau, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.* 396 (1995) 125-130
- TANU87 'Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths II. Data for 27 Elements over the 50-2000 eV Range', S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn, *Surf. Sci. Lett.* 192 (1987) L849
- TANU91 'Proposed Formula for Electron Inelastic Mean Free Paths Based on Calculations for 31 Materials', S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interf. Anal.* 17 (1991) 911
- TAYL33 'The evaporation of atoms, ions and electrons from caesium films on tungsten', J.B. Taylor, *I. Langmuir, Phys. Rev.* 44 (1933) 423
- TIC89 E. Ticiannelli, J.G. Berry, M.T. Paffet, S. Gottesfeld, *J. Electroanal. Chem.* 258 (1989) 61
- TÖLK971 'Preparation of well-ordered cobalt nanostructures on Au(111)', Ch. Tölkes, P. Zeppenfeld, M. A. Krzyzowski, R. David, G. Comsa, *Phys. Rev. B.* 55, No.20 (1997) 13932-13937
- TÖLK972 'Growth and stability of cobalt nanostructures on gold (111)', Ch. Tölkes, P. Zeppenfeld, M. A. Krzyzowski, R. David, G. Comsa, *Surf. Sci.* 394 (1997) 170-184
- TONG99 'Correlation between the Knight Shift of Chemisorbed CO and the Fermi Level Local Density of States at Clean Platinum Catalyst Surfaces', Y.Y. Tong, C.Rice, N.Godbout, A.Wieckowski, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 2996-3003
- TREM99 'Reactivity and activation parameters in methanol oxidation on platinum single crystal electrodes 'decorated' by ruthenium adlayers', G. Tremiliosi-Filho, H. Kim, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, B. Grzybowska, P. Kulesza, *J. Electroanal. Chem.* 467 (1999) 143-156
- TRING91 'Adsorbate-adsorbate interaction effects in surface diffusion', M.C. Tringides, R. Gomer, *Surf. Sci.* 265 (1992) 283-292
- TURN80 'Quantitative Determination of Surface Composition of Sulfur Bearing Anion Mixtures by Auger Electron Spectroscopy', N.H. Turner, J.S.Murday, D.E. Ramaker, *Anal. Chem.* 52 (1980) 84-92
- VAR99 'Chemical discrimination on atomic level by STM', P. Varga, M. Schmid, *Appl. Surf. Sci.* 141 (1999) 287-293
- VEGT98 'Sb-enhanced nucleation in the homoepitaxial growth of Ag(111)', H.A. van der Vegt, J. Vrijmoeth, R.J. Behm, E. Vlieg, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 4127-4131
- VEL96 'On the surface diffusion of Pt adatoms in acidic solutions', J.J. Martinez Jubrias, M. Hidalgo, M. L. Marcos, J. G. Velasco, *Surf. Sci.* 366 (1996) 239-250
- VEL98 'A theoretical explanation of the surface diffusion mechanism in metal electrodes in contact with electrolytes', J. G. Velasco, *Surf. Sci.* 410 (1998) 283-289
- VEL99 'A study at the molecular level of the mechanism of surface diffusion at electrode-electrolyte interfaces', J. G. Velasco, *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 7-13
- VER90 'Hydrogen adsorption on clean and oxygen covered Pt(111)', L.K. Verheij, M.B. Hugenschmidt, L.Cölln, B. Poelsema, G. Comsa, *Chem. Phys. Lett.* 166 (190) 523
- VILL92 'Terrace size in molecular beam epitaxy', J. Villain, A. Pimpinelli, L. Tang, D. Wolf, *J. Phys. I (France)* 2 (1992) 2107-2121
- VILLA94 'Diffusion mechanisms relevant to metal crystal growth: Pt/Pt(111)', M. Villarba, H. Jónsson, *Surf. Sci.* 317 (1994) 15-36
- VILLE94 Carbon monoxide adlayer structures on platinum (111) electrodes: A synergy between in-situ scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy', I. Villegas, M. J. Weaver, *J. Chem. Phys.* 101, No. 2 (1994)
- VOG92 R. Vogel, I. Kamphausen, H. Baltruschat, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96 (1992) 525
- VOIGT91 'Epitaxial growth of thin magnetic cobalt foms on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy', B. Voigtländer, G. Meyer, N. A. Amer, *Phys. Rev. B.* 44, No.18 (1991) 10354-10357
- VOIGT96 'In vivo" STM Studies of the Growth of Germanium and Silicon on Silicon', B. Voigtländer and M. Kästner, *Applied Physics A* 63 (1996) 577-581

- VOIGT98 'Magic Islands in Si/Si(111) Homoepitaxy', B. Voigtländer, M. Kästner, P. Šmilauer, Phys. Rev. Lett. 81, No.4 (1998) 858-861
- VST55 'Zur Elektrolyse bei konstantem Potential', W. Vielstich, H. Gerischer, Z. phys. Chem. N.F. 4 (1955) 10
- VST97 'Fuel Cells', W. Vielstich, T. Iwasita, in "Handbook of Heterogenous Catalysis", G. Ertl (ed.), Wiley-VCH Weinheim (1997) 2090-2111
- VUISS99 'Probing by NMR the Effect of Surface Charges on the Chemisorption of CO', P.-A. Vuissoz, J.-Ph. Ansermet, A. Wieckowski, Phys. Rev. Lett. 83, No.12 (1999) 2457-2460
- VVED89 'Recovery kinetics during interrupted epitaxial growth', D.D. Vvedensky, S. Clarke, Surf. Sci. 225 (1990) 373-389
- WAG99 'The interaction of copper with a rhenium (0001) surface: structure, energetics, and growth modes', R. Wagner, D. Schlatterbeck, K. Christmann, Surf. Sci. 440 (1999) 231-251
- WAND87 K. Wandelt, in: 'Thin Metal Films and Gas Chemisorption', P. Wissmann (Ed.), Elsevier, Amsterdam (1987) 280
- WAND91 'Properties and influence of surface defects', K. Wandelt, Surf. Sci. 251/252 (1991) 387-395
- WANG91 'Methanol adsorption and decomposition on (2x1)Pt(110): enhanced stability of the methoxy intermediate on a stepped surface', J. Wang, R. Masel, Surf. Sci. 243 (1991) 199-209
- WANG95 K. Wang, H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross Jr., Extended Abstracts, 46th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Xiamen, China (1995) 1-15
- WANG96 'On the Reaction Pathway for Methanol and Carbon Monoxide Electrooxidation on Pt-Sn Alloy Versus Pt-Ru Alloy Surfaces', K. Wang, H.A.Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross Jr., Electrochim. Acta 41, No.16 (1996) 2587-2593
- WAS93 'Methanol oxidation at carbon supported Pt and Pt-Ru electrodes: an on-line MS study using technical electrodes', S. Wasmus, W. Vielstich, J. Appl. Electrochem. 23 (1993) 120-124
- WATA751 'Electrocatalysis by Ad-atoms Part II. Enhancement of the Oxidation of Methanol on Platinum by Ruthenium Ad-atoms', M. Watanabe, S. Motoo, J. Electroanal. Chem. 60 (1975) 267
- WATA752 'Electrocatalysis by Ad-atoms Part III. Enhancement of the Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum by Ruthenium Ad-atoms', M. Watanabe, S. Motoo, J. Electroanal. Chem. 60 (1975) 275
- WATA85 'Electrocatalysis by Ad-atoms Part XIII. Preparation of Ad-electrodes with Tin Ad-atoms for Methanol, Formaldehyde and Formic Acid Fuel Cells', M. Watanabe, Y. Furuuchi, S. Motoo, J. Electroanal. Chem. 191 (1985) 367
- WEAV93 'Electrostatic-field effects on adsorbate bonding and structure at metal surfaces: parallels between electrochemical and vacuum systems', M.J. Weaver, Appl. Surf. Sci. 67 (1993) 147
- WEBB83 R.P. Webb, D.E. Harrison Jr., Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1478
- WIECK84 A. Wieckowski, B.C. Schardt, S.D. Rosasco, J.L. Stickney, A.T. Hubbard, Surf. Sci. 146 (1984) 115
- WILH87 S. Wilhelm, T. Iwasita, and W. Vielstich, J. Electroanal. Chem. 238 (1987) 383
- WILL86 F.G. Will, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 133
- XIA93 'Influence of Underpotential Deposited Lead upon the Oxidation of HCOOH in HClO<sub>4</sub> at Platinum Electrodes', X.H. Xia, T. Iwasita, J. Electrochem. Soc. 140, No.9 (1993) 2559-2565
- XIA96 'Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum', X. H. Xia, T. Iwasita, F. Ge, W. Vielstich, Electrochim. Acta 41, No.5 (1996) 711-718
- YAT981 'Surface Electrochemistry Apparatus', John T. Yates jr., in: J. T. Yates, 'Experimental Innovations in Surface Science', Springer-Verlag New-York (1998) 174-176
- YAT982 'Improved Piezoelectric/Electromagnetic Drive Kelvin Probe', John T. Yates jr., in: J. T. Yates, 'Experimental Innovations in Surface Science', Springer-Verlag New-York (1998) 424-431
- YAT983 'Shielded Quadrupole Mass Spectrometers - Temperature-Programmed Desorption', John T. Yates jr., in: J. T. Yates, 'Experimental Innovations in Surface Science', Springer-Verlag New-York (1998) 366
- YAT984 'Spot-Welding Difficult Junctions', John T. Yates jr., in: J. T. Yates, 'Experimental Innovations in Surface Science', Springer-Verlag New-York (1998) 260
- YAT985 'Crystal Positioning Using Capacitance', John T. Yates jr., in: J. T. Yates, 'Experimental Innovations in Surface Science', Springer-Verlag New-York (1998) 16
- YAT986 'Temperature-Programmed Desorption/Reaction', John T. Yates jr., in: J. T. Yates, 'Experimental Innovations in Surface Science', Springer-Verlag New-York (1998) 385
- YOON95 'Periodic step bunching on a miscut Pt(111) surface', M. Yoon, S.G.J. Mochrie, D.M. Zehner, G.M. Watson, D. Gibbs, Surf. Sci. 338 (1995) 225-235



- ZANG88 A. Zangwill, 'Physics at surfaces', Cambridge University Press, Cambridge (1988)
- ZAS97 „Determination of site-occupancy pair correlation functions of CO adsorbed on Pt (111) adapted for DLEED intensity calculations', I. Zasada, G. Hansali, J.C. Le Bossé, J. Lopez, Surf. Sci. 383 (1997) 241-247
- ZHANG97 „Silicon Surface Structures and Homoepitaxy Studied by Scanning Tunneling Microscopy“, Zhaohui Zhang, Doktorarbeit, Universität der Bundeswehr München (1996)
- ZIEG99 'Tip-induced formation of nanometer-sized metal clusters', J.C. Ziegler, G.E. Engelmann and D.M. Kolb, Z. Phys. Chem. 208 (1999) 151-166
- ZOU98 'Nonscale phenomena in surface electrochemistry: some insights from scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy', S. Zou, I. Villegas, C. Stuhlmann, M. J. Weaver, Electrochim. Acta 43 (1998) 2811-2824
- ZOU99 'In-Situ Scanning Tunneling Microscopy of Ir(100) Electrodes with Adsorbed Nitric Oxide and Carbon Monoxide', Shouzhong Zou, M.J. Weaver, Interface 8, No.1 (1999)

## Danksagungen

Mein erster Dank gilt Frau Prof. Dr. **Teresa Iwasita** und Herrn Prof. Dr. **Wolf Vielstich**, die mich - wie ich im Nachhinein annehme mit sehr viel Geduld - an die Elektrochemie herangeführt und mir dieses interessante Thema überlassen haben. Dabei haben beide nicht nur einen Teil ihrer Sachkenntnis an mich weitergeben können, sondern auch einen mindestens ebenso großen Teil ihrer Begeisterung für die Wissenschaft. Dass die Betreuung meiner Arbeit auch über den Ozean noch so gut funktionierte, ist nicht nur dem Internet zu verdanken sondern auch dem großen Engagement, das beide für mein Vorankommen in der Sache gezeigt haben.

Herrn Prof. Dr. **Hans-Dieter Ließ** danke ich für die überaus herzliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe zu Beginn der Promotion. Durch ihn hatte ich Gelegenheit, mit einer breiten Palette neuer und innovativer Techniken in Berührung zu kommen, was mir auch im Rahmen vieler anderer Fragestellungen oft weitergeholfen hat.

Herr Prof. Dr. **Hermann Baumgärtner**, in dessen Arbeitsgruppe ich die zweite Hälfte meiner Promotion durchführen durfte, war und ist mir stets ein unentbehrlicher Gesprächspartner in allen Fragen der experimentellen Vorgehensweise, Datenauswertung und vor allem auch der langfristigen Strategie. Ganz ausdrücklicher Dank gebührt ihm dafür, dass ich seine Apparaturen, die ursprünglich nicht für elektrochemische Zwecke vorgesehen waren, nach meinem Gutdünken modifizieren und umbauen durfte.

Herrn Prof. Dr. **Rolf Jürgen Behm** danke ich für seine sorgfältige Durchsicht dieser Dissertation und die zahlreichen und fruchtbaren fachlichen Diskussionen zu den Resultaten und deren Interpretation, die mir an der endgültigen Fassung des Textes noch eine Reihe von Verbesserungen ermöglichten.

Wenn man die Veröffentlichungsliste betrachtet, so gibt es keinen Zweifel, wem ich meine Begeisterung für die Oberflächenphysik verdanke: Herrn Prof. Dr. **Bernhard Bullemer**. Weit hinaus über die ursprünglich bei ihm erlernten Techniken wie der Tunnelmikroskopie, die eine zentrale Rolle auch in dieser Arbeit spielte, war er für mich ein unentbehrlicher Gesprächspartner in allen physikalischen bis weltpolitischen Fragen – beim Kaffee, versteht sich.

Ohne die freundliche Unterstützung durch Herrn Prof. Dr. **Ignaz Eisele** während des gesamten Projekts hätte ein erheblicher Teil davon nicht durchgeführt werden können. Die zahlreichen Diskussionen über Fragen der Nanotechnologie und Mikrosystemtechnik gaben mir so manchen Denkanstoß und waren stets eine Bereicherung für mich.

Vieles in Kauf nehmen musste mit Sicherheit Frau Dipl. Phys. **Tanja Stimpel**, der ohne die häufige Zweckentfremdung der Apparaturen von meiner Seite wohl so manche Komplikation bei ihren eigenen Messungen hätte erspart werden können. Ein nicht geringer Teil meiner Experimente wäre außerdem ohne ihre Mithilfe gar nicht möglich gewesen. Ich kann an dieser Stelle nicht mehr tun, als ihr für die vielen Hilfestellungen und Diskussionen zu danken, von denen unsere Zusammenarbeit geprägt war und hoffentlich bleibt.

In diesem Zusammenhang sei auch Herrn Dr. **Jörg Schulze** für die fruchtbare Zusammenarbeit gedankt, die hoffentlich in irgendeiner Form fortgesetzt werden kann.

Meinem Kumpel, Trauzeugen, Studien- und späteren Laborkollegen, Herrn Dipl. Phys. **Alexander John-Anacker** möchte ich für die gute und nicht zuletzt unterhaltsame Zusammenarbeit danken, während der wir in das Terrain der Tunnelmikroskopie an Platin-Ruthenium-Oberflächen gemeinsam aufgebrochen sind, und die wir hoffentlich beizeiten fortsetzen können - dann aber mit Descent 3!

Der Aufbau der neuen UHV-Anlage und die Konzeption der Transfer-Systeme wäre ohne die vielen Gespräche und Diskussionen mit Herrn Dr. **Hubert Gasteiger** und dessen große Erfahrung auf diesem Gebiet nicht möglich gewesen. Da die entscheidenden Fachgespräche meist schwimmend in der Mitte des Starnberger Sees stattgefunden haben, ist deren Bedeutung und Tragweite vielleicht nicht immer für alle offensichtlich gewesen, weshalb ich ihm an dieser Stelle meinen ausdrücklichen Dank aussprechen möchte.

In diesem Zusammenhang möchte ich auch Herrn **Hans Messarosch**, Herrn Dr. **Peter Sperr**, und Herrn Dr. **Gottfried Kögel** für die Ihre große Hilfsbereitschaft in allen Vakuumfragen danken - und damit meine ich nicht nur die vermutlich nicht ganz ausgeglichene Kupferringbilanz!

Die Grenzen zwischen Alchimie und Elektrochemie ein klein wenig besser zu erkennen hat mich Herr Dr. **Xhinghua Xia** gelehrt, dem es dankenswerterweise, trotz meiner anfänglichen Unkenntnis und Unfähigkeit im Umgang mit allem was aus Glas, leergepumpt oder flüssig war, doch gelungen ist, seine Herzlichkeit und seinen Humor nicht zu verlieren. Auch Herrn Prof. Dr. **Wenfeng Lin** gebührt in diesem Zusammenhang besonderer Dank.

Dann gibt es natürlich noch den, ohne den gar nichts geht, und das ist Herr Dipl.-Ing. **Peter Ciecierski**. Ihm möchte ich daher an dieser Stelle einmal mehr für die vielen administrativen und technischen Hilfestellungen danken, vor allem natürlich für das bereitwillige Zur-Verfügung-Stellen seines kurzen Dienstwegs.

Die Durchführung von Austrittsarbeitsmessungen im UHV wäre ohne die große Hilfsbereitschaft beim Trouble-Shooting und die Einweisung in die spezielle Technik durch Herrn Prof. Dr. **Iain Douglas Baikie** von der Robert-Gordon-University in Aberdeen vermutlich bis heute nicht realisiert worden – thanks a lot Iain!

Für die vielen Diskussionen zu Elektrochemie und Weltgeschehen möchte ich Frau Dr. **Karin Potje-Kamloth** danken, deren Rat mir bei vielen Entscheidungen weitergeholfen hat. Und dass ich noch lebe, verdanke ich vermutlich zu einem nicht geringen Anteil Herrn Dr. **Jiri Skarda**, der mir bei allen einem Physiker suspekten Dingen wie dem Anrühren von Königswasser etc. stets mit gutem Rat zur Seite gestanden hat.

Jederzeit hilfsbereit war Herr **Rudolf Klinger**, ohne dessen hervorragenden Glaskonstruktionen ein großer Teil der Apparaturen nicht hätte realisiert werden können. Das gleiche gilt für die feinmechanischen Arbeiten an KEL-F-, Teflon- und V2A-Teilen, bei denen Herr **Peter Sitter** mit viel Sachverstand und trotz meiner sicherlich oft mindestens zweideutigen Zeichnungen stets genau *das* Teil gebaut hat, das ich brauchen konnte.

Herrn **Walter Funke** danke ich für seine sauberen und präzisen UHV-Schweißarbeiten, ohne die ich so manchen Adapter nicht auf die Schnelle hätte bekommen können.

Herrn **Wolfgang Engl** danke ich ebenfalls für seine häufigen Hilfestellungen bei allen technischen Problemen, bei denen er mir nicht selten mit seltenen aber gut brauchbaren Sammlerstücken ausgeholfen hat – nicht zuletzt aber auch oft, manchmal zu nachtschlafender Zeit, mit seiner Drehbank.

Wenn im Labor eine helfende Hand gebraucht wurde, war stets Herr **Andreas Rippler** zur Stelle, dem dafür an dieser Stelle gedankt sei.

Für die Analyse der Zusammensetzung der Pt-Ru-Legierungen mit EDXS danke ich Frau **Birgit Kohnen** vom Forschungszentrum Jülich.

Für die finanzielle Unterstützung, ohne die das ganze Vorhaben nicht möglich gewesen wäre, möchte ich an dieser Stelle dem **Verband der Chemischen Industrie** meinen ausdrücklichen Dank für das Stipendium und die vielen unbürokratisch verfügbaren Haushaltsstützen für den Laborbetrieb danken.

Alle Leute, die ich während meiner Zeit an der Universität der Bundeswehr kennenlernen durfte, sind mir sehr ans Herz gewachsen, ich kann aber an dieser Stelle nicht alle Einzelnen auflisten.

In jedem Fall aber: Vielen Dank an alle für alles! In bester Erinnerung an die Kaffeerunden, die Grillfeten, die Feste am Starnberger See, die Feuerzangenbowlen, die Kinobesuche....

## Lebenslauf

### Persönliche Daten:

**Harry Ernst Hoster**

geboren am 17.4.1971 in Köln

Staatsangehörigkeit: Deutsch

### Wohnsitz:

Zürnstraße 2 / App. 305

97074 Würzburg

### Familienstand:

verheiratet seit dem 1.4.1997

mit Afrodita Bajceta-Hoster

### Schulbildung:

1977-1981 Katholische Grundschule Niederkassel-Rheidt

1981-1990 Kopernikus-Gymnasium Niederkassel-Lülsdorf

### Schulabschluß:

**Allgemeine Hochschulreife**

Leistungskurse:

Mathematik & Physik

Grundkurse:

Geschichte & Deutsch

### Studium:

1991

Aufnahme des Physikstudiums an der  
Universität Bonn

**1993**

**Vordiplom**

1995

Diplomprüfungen

Jan. - Sept. 1996

Diplomarbeit an der  
Universität der Bundeswehr München  
„Mit STM, LEED und AES bestimmte  
Oberflächenrekonstruktionen der C-Fläche  
von hexagonalem Siliziumkarbid“

Sept. **1996**

**Diplom**

Jan. 1997

Beginn mit der Doktorarbeit,  
Promotionsstipendium vom „Verband der  
chemischen Industrie“

Okt. 2000

Ende der Doktorarbeit

### Berufliche Tätigkeit: 1996

Studentische Hilfskraft, Universität Bonn,  
Herstellung und Test von Gasdiffusions-  
elektroden für Methanol-Brennstoffzellen

seit 1997

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für  
Physik der Universität der Bundeswehr  
München

## ***Liste bisheriger Veröffentlichungen, jeweils chronologisch***

### **Artikel:**

1. „Bearbeitung von Rastertunnelmikroskopiebildern unter IDL“  
*H. E. Hoster, M. Kulakov, Z. Zhang und B. Bullemer*  
Creaso-Kongreßhandbuch, Software und Vision, April 1996
2. „Morphology and atomic structure of SiC(0001) surfaces:  
a UHV STM study“  
*M.A. Kulakov, H. Hoster, G. Henn, B. Bullemer*  
Materials Science & Engineering B46 (1997) 227-230
3. „Cooling rate determination of Si samples in a radiative quench and  
observation of an apparent temperature shift of the 1x1-7x7 surface  
transition“  
*M. A. Kulakov, H. Hoster, Z. Zhang, B. Bullemer*  
Surface Science 376 (1997) L414-L418
4. „Morphology and atomic structure of the SiC(000 $\bar{1}$ )3x3 surface  
reconstruction“  
*H. E. Hoster, M. A. Kulakov, B. Bullemer*  
Surface Science 382 (1997) L658-L665
5. „In-Situ STM studies of the self-assembling formation of boron surface  
phases on Si(111)“  
*T. Stimpel, J. Schulze, H. E. Hoster, I. Eisele, H. Baumgärtner*  
Applied Surface Science 162-163 (2000) 384-389
6. „Methanol Oxidation on PtRu Electrodes -  
Influence of Surface Structure and Pt-Ru Atom Distribution“  
*T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W. F. Lin, W. Vielstich*  
Langmuir 16 (2000) 522-529
7. „Pt-Ru-model catalysts for anodic methanol oxidation: Influence of structure  
and composition on the reactivity“  
*Harry Hoster, Teresa Iwasita, Hermann Baumgärtner, Wolf Vielstich*  
,Physical Chemistry Chemical Physics‘,  
angenommen am 12.10.2000, Publikation voraussichtlich 12/2000
8. „Current-time behavior of smooth and porous PtRu surfaces for methanol  
oxidation“  
*H. Hoster, T. Iwasita, H. Baumgärtner, W. Vielstich*  
eingereicht bei ,Journal of the Electrochemical Society‘

## Konferenzbeiträge:

1. „New SiC(000 $\bar{1}$ )3x3 surface reconstruction observed by STM, LEED and AES“ (Poster)  
*H. E. Hoster, M. A. Kulakov, B. Bullemer*  
DPG-Frühjahrstagung, Münster 1997
2. „Methoden zur Korrektur apparativ bedingter Verzerrungen in STM-Bildern“ (Poster)  
*H.E. Hoster, Z. Zhang, M.A. Kulakov, B. Bullemer*  
Diskussionstagung Rastersondenmikroskopie und organische Materialien VI, Oktober 1997 in Tübingen
3. „PtRu-Modellkatalysatoren für die anodische Methanolveroxydation - Einflüsse von Zusammensetzung und Struktur auf die Aktivität“ (Vortrag)  
*H. Hoster, T. Iwasita, H. Baumgärtner, W. Vielstich*  
Bunsentagung 2000 in Würzburg
4. „Surface Structure Effects of PtRu Electrodes upon Activity towards Methanol Oxidation“ (Vortrag)  
*T. Iwasita, H. Hoster*  
198<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society in Phoenix:  
„Power Sources for the New Millennium“, Oktober 2000

## **Erklärung**

Hiermit bestätige ich, dass ich diese Arbeit selbst angefertigt, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Harry Ernst Hoster